



INSTITUTO DE  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA



**CSIC**  
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

**SÍNTESIS DE MATERIALES HÍBRIDOS METAL-ORGÁNICOS  
ESTRUCTURADOS A PARTIR DE UNIDADES UNIDIMENSIONALES.  
ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES Y APLICACIONES**

**Tesis Doctoral**

Presentada por:

**José María Moreno Rodríguez**

Dirigida por:

**Dr. Urbano Díaz Morales**

Valencia, Noviembre 2018



## **Agradecimientos**

Para comenzar quiero agradecer al Profesor Avelino Corma por darme la oportunidad de realizar la Tesis Doctoral en el ITQ y por su sabiduría, motivación, por siempre querer ir más allá y por enseñarme a pensar diferente.

Mención especial al Dr. Urbano Díaz por todo su apoyo y comprensión durante estos cinco años, gracias no solo por dejarme hacer la Tesis bajo tu dirección, sino por estar siempre ahí y por tus consejos. Hemos vivido múltiples anécdotas durante este periodo, algunas más sencillas y exitosas, y otras más complejas y difíciles, pero gracias a tu ayuda y esfuerzo, aquí se plasma hoy nuestro trabajo y a la Dra. Alexandra Velly, por estar siempre para ayudarme en todo momento, Gracias!

Al grupo de Douhal y a Elena y Margaret por su colaboración en la realización de diferentes proyectos, los cuales con el esfuerzo de todos hemos podido sacar hacia delante. Al personal de Taller y Administración, por estar siempre dispuestos a ayudarnos. A todo el personal de caracterización por su ayuda durante mis prisas en estos años: Maribel, Amparo, Alejandro, Miguel, Chusa y Fanni (me han hecho un gran disgregador...), José Miguel...

Que decir de mi laboratorio estos años, Síntesis 3, que ha sido mi casa gracias a mi familia "valenciana" que siempre ha estado conmigo en todos los momentos, empezando por mi "mama" (Raquel), siempre ayudándonos en todo y mi "brother" (Sebas) por todas las risas, buenos momentos y apoyo que me ha dado. A Marta por su ayuda y comprensión. A los que terminaron pero que siempre están conmigo: Alejandro (el gran macho alfa) y María Aide, que me ayudaron desde el primer día y con los que tengo grandes recuerdos. También a los que no están en Síntesis 3, pero no por ello menos importante: José Ramón, Rosa, Andrea (flaminga), Sr. Post-Doc (Iván), Vicky, Miguel, Carla, Eva María Rivero (aún nos queda ir al Wanda).. por todos los almuerzos, comidas, cenas y buenos momentos. Gracias a tod@s amig@s!!

A mis compañeros de Síntesis por todas las risas y anécdotas (muchas de ellas Simpsonianas): a el gran Tomasín Mcfly, Miguel, Lichen, Chengen, Pilar, Andrés (compartimos nuestro buen gusto por las anchoas), Amparo, Vicent (fuente de sabiduría), Italianini, Ángel, Nuria, José, Eva Díaz, Ale... A los de la primera

planta y a mis compañeros de biblioteca: Javi, Mauri (ese compatriota bueno!), Víctor, Alberto, Dani, Ximo, Chelo, Candela, Jaime (grandes atleticos!), Abde...

A los que siempre han estado conmigo y me han apoyado desde la distancia: Caña (en Villaboderline), Ismael (como si no llevara, llevara nada!), Paula, Irene, Rubén, Miguelon, Pili, Octavio, Jose (manito)....

Gracias a mi familia, sin su apoyo en todo momento esto no hubiera sido posible. A mis padres, por su cariño y por enseñarme que con esfuerzo y trabajo podemos conseguir todo lo que nos propongamos, gracias de corazón! A todos mis seres queridos que están esperándome en Chiclana con los brazos abiertos: Encarni, Alfonso, Carmen (Orna), Juan Manuel (Padrino)... y en especial a Alicia, para quien la palabra gracias se queda corta, compañera de este viaje que es la vida (parte de él realizado en Renfe), por apoyarme en cada paso que doy y por quererme tal y como soy, Gracias!



A mis padres.

A Alicia.



## *Resumen-Resum-Abstract*

---



## Resumen

Actualmente, la nanociencia se presenta como un campo de suma relevancia para satisfacer las demandas requeridas por la sociedad. En particular, los materiales híbridos emergen como una de las temáticas más atractivas debido a la versatilidad que presentan, diseñándose *a priori* estos materiales con propiedades físico-químicas específicas, empleándose con éxito en múltiples aplicaciones desde las más convencionales hasta otras más nanotecnológicas.

La presente Tesis Doctoral se ha centrado en el desarrollo de nuevos materiales metal-orgánicos nanoestructurados, su posterior caracterización y empleo en diferentes aplicaciones. Para llevar a cabo el diseño de estos materiales, se ha estudiado la influencia de los parámetros de síntesis, de los espaciadores orgánicos y de los nodos metálicos que componen su entramado estructural y su posterior uso, en función de sus características, en diversas aplicaciones. En consecuencia, los resultados presentados se organizan en tres capítulos dependiendo de los parámetros estudiados en la generación de estas nuevas familias de materiales metal-orgánicos.

En el **Capítulo 3**, se han empleado como nodos metálicos precursores de aluminio y como unidades orgánicas espaciadores orgánicos monodentados que presentan una cadena alifática en su composición de manera que presentan una doble función: (i) estructural al coordinarse con el nodo metálico gracias a al grupo carboxílico que presentan y (ii) como modulador del crecimiento debido a las cadenas alquílicas que determinan el nivel de estructuración y dimensionalidad alcanzado. Además, se estudia la influencia de diferentes parámetros de síntesis, en especial la naturaleza de los solventes empleados, obteniéndose un nivel de estructuración 3D, mesoscópico o laminar cuando se emplea H<sub>2</sub>O, DMF o DMF/H<sub>2</sub>O, respectivamente. Finalmente, se analizó el comportamiento de cada fase estructural producida en la síntesis de benzodiazepinas, producto de interés en la industria farmacéutica.

A continuación, en el **Capítulo 4**, para dar un paso más en el conocimiento de esta clase de materiales, se empleó de nuevo como unidad inorgánica de construcción nodos metálicos de aluminio, pero en este caso se ha modificado la unidad orgánica, empleándose espaciadores orgánicos monodentados que presentan un grupo funcional en su composición. De esta forma, se estudia la obtención de nuevos materiales metal-orgánicos, analizándose la influencia de emplear grupos

dadadores o aceptores de electrones en el nivel de estructuración finalmente alcanzado (2D o 3D). Además, se evaluó su actividad catalítica como ácido de Lewis, determinando la influencia del nivel de estructuración y la presencia de dichos grupos funcionales en la actividad catalítica. Posteriormente, se introdujo directamente en el proceso de síntesis solvothermal hierro como segundo nodo metálico, incorporándose con éxito en la red metal-orgánica, generando un nuevo material que mejora los resultados catalíticos anteriormente obtenidos debido al efecto sinérgico establecido entre ambos nodos metálicos. Más concretamente, cuando se emplea el espaciador orgánico con grupos tiol en su composición, se generan grupos sulfónicos ácidos tras un tratamiento post-síntesis de oxidación que permite obtener materiales que fueron excelentes catalizadores en reacciones demandantes de acidez. Además, se incorporaron nanopartículas de paladio a dicho material, generando un material bifuncional capaz de llevar a cabo reacciones consecutivas en un solo paso.

Por último, en el **Capítulo 5**, se han sintetizado nuevos materiales metal-orgánicos basados en los espaciadores orgánicos monodentados empleados en el Capítulo 3, utilizando en este caso diferentes elementos metálicos (Zr, Cu, Ni y Ln) como unidades inorgánicas de construcción, obteniéndose diferentes niveles de estructuración en función de los mismos. Finalmente, se empleó el material basado en nodos de níquel como plaguicida en la liberación controlada de compuestos orgánicos, en concreto, feromonas.

## Resum

Actualment, la nanociència es presenta com un camp de màxima rellevància per a satisfer les demandes requerides per la societat. En particular, els materials híbrids emergeixen com una de les temàtiques més atractives degut a la versatilitat que presenten, dissenyant-se *a priori* estos materials amb propietats fisicoquímiques específiques, emprant-se amb èxit en diverses aplicacions, des de les més convencionals fins a altres més nanotecnològiques.

La present Tesi Doctoral s'ha centrat en el desenvolupament de nous materials organometàl·lics nanoestructurats, la seva posterior caracterització y ús en diferents aplicacions. Per a portar a terme el disseny d'aquestos materials, s'ha estudiat la influència dels paràmetres de síntesi, dels espaiadors orgànics i dels nodes metàl·lics que componen el seu entramat estructural y el seu posterior ús, en funció de les seves característiques, en diverses aplicacions. En conseqüència, els resultats presentats s'organitzen en tres capítols depenent del paràmetre estudiat en la generació d'aquestes noves famílies de materials metal-orgànics.

Al **Capítol 3**, s'han emprat com a nodes metàl·lics precursors d'alumini, i com a unitats orgàniques, espaiadors orgànics monodentats que presenten una cadena alifàtica en la seva composició de manera que presenten una doble funció: (i) estructural al coordinar-se amb el node metàl·lic gràcies al grup carboxílic que presenta i (ii) com a modulador del creixement degut a les cadenes alquíliques que determinen el nivell d'estructuració i dimensionalitat al que s'ha arribat. A més a més, s'estudia la influència de diferents paràmetres de síntesi, en especial la naturalesa dels dissolvents utilitzats, obtenint-se un nivell d'estructuració 3D, messoscòpic o laminar quan s'utilitza H<sub>2</sub>O, DMF o DMF/H<sub>2</sub>O, respectivament. Finalment, s'analitzà el comportament de cada fase estructural produïda en la síntesi de benzodiazepines, producte de interès a la indústria farmacèutica.

A continuació, al **Capítol 4**, per a donar un pas més en el coneixement d'esta classe de materials, s'empra de nou com a unitat inorgànica de construcció nodes metàl·lics d'alumini, però en aquest cas s'ha modificat la unitat orgànica, utilitzant-se espaiadors orgànics monodentats que presenten un grup funcional en la seua composició. D'aquesta manera, s'estudia l'obtenció de nous materials organometàl·lics, analitzant-se la influència d'utilitzar grups donadors o acceptors d'electrons al nivell d'estructuració finalment aconseguit (2D o 3D). A més a més, s'avaluà la seva activitat catalítica com a àcid de Lewis, determinant la influència

del nivell d'estructuració i la presència dels grups funcional abans anomenats en l'activitat catalítica. Posteriorment, s'introduí directament en el procés de síntesi solvotermal ferro com a segon node metàl·lic, incorporant-se amb èxit a la xarxa organometàl·lica, generant un nou material que millora els resultats catalítics anteriorment obtinguts degut a l'efecte sinèrgic establert entre ambdós nodes metàl·lics. Més concretament, quan s'utilitza l'espaiador orgànic amb grups tiol en la seva composició, es generen grups sulfònics àcids després del tractament post-síntesi d'oxidació que permet obtenir materials que foren excel·lents catalitzadors en reaccions demandants d'acidesa. A més a més, s'incorporaren nanopartícules de pal·ladi al material mencionat, generant un material bifuncional capaç de dur a terme reaccions consecutives en un sol pas.

Per últim, al **Capítol 5**, s'han sintetitzat nous materials organometàl·lics basats en els espaiadors orgànics monodentats emprats en el Capítol 3, utilitzant en este cas diferent elements metàl·lics (Zr, Cu, Ni i Ln) com a unitats inorgàniques de construcció, obtenint-se diferents nivells d'estructuració en funció dels mateixos. Finalment, s'utilitzà el material basat en nodes de Níquel com a plaguicida en l'alliberació controlada de compostos orgànics, en especial, feromones.



## Abstract

Nowadays, nanoscience presents high impact to accomplish the requirements of the society, appearing the hybrid materials as attractive topic due to high versatility that they offer, being designed with particular physico-chemical properties. They have successfully been used in a wide range of applications, from the most conventional to other ones more nanotechnological.

This thesis is focused on developing novel metal-organic materials, their characterizations and testing in different areas. During this work, it was studied the influence of synthesis conditions, the incorporation in the final framework of different organic spacers and metallic nodes. Taking into account, the results were organized in three different chapters, depending on the parameters analyzed to obtain the final new families of hybrid metal-organic materials.

First, in the **Chapter 3**, it was used aluminum nodes as inorganic source and monodentate organic spacers with aliphatic chains as organic units. These organic compounds present a dual function: (i) structural by coordination with the metallic unit through of the carboxylic groups and (ii) as modulating of growing due to the hydrocarbon chains, generating a specific structuration level and dimensionality. Moreover, it was studied the influence of synthesis conditions, particularly the nature of solvents, obtaining a final 3D, mesoscopic or lamellar framework level if H<sub>2</sub>O, DMF or DMF/H<sub>2</sub>O were used as solvents, respectively. Finally, the catalytic activity of the different materials was evaluated in the synthesis of benzodiazepine, attractive product in the pharmaceutical industry.

After that, in the **Chapter 4**, to study in depth the behavior of this kind of metal-organic materials, it was used, again, aluminum as inorganic unit, but together with new organic compounds, new monodentate organic spacers with pending groups (electron donating or withdrawing groups) in *para* position. Thus, it was obtained different structuration level (2D or 3D) depending of the pending groups incorporated in the final framework. Furthermore, the catalytic activity was studied as Lewis acid, where the results were directly influenced by the structuration level and the presence of the substituents in the framework. Moreover, it was incorporated, in the solvothermal process, iron as second metallic node, obtaining a new metal-organic material, improving the catalytic results due to the positive sinergetic effect between both inorganic units. Additionally, a metal-organic material with thiol groups in the framework was synthesized, being

generated acid sulfonic groups by post-synthesis oxidation process, being an effective catalysts in acid reactions. Moreover, it was incorporated palladium nanoparticles, generating a bifunctional hybrid material to carry out two-step one-pot reaction process.

Finally, in the **Chapter 5**, it was synthesized new metal-organic materials based on the same organic spacers from Chapter 3, but with different metallic nodes (Zr, Cu, Ni and Ln) as inorganic units, favoring different structuration level depending on the metallic element used. The materials based on nickel nodes were used as pesticide in the controlled release of organic compounds, particularly, pheromones.

# **Índice**

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Materiales híbridos</b>	<b>3</b>
<b>1.2 Principales materiales híbridos</b>	<b>4</b>
<b>1.3 Materiales Metal-Orgánicos (MOFs)</b>	<b>4</b>
1.3.1 Unidades estructurales	5
1.3.2 Métodos de síntesis	8
1.3.3 Propiedades	15
1.3.4 Funcionalización	19
1.3.5 Aplicaciones	25
<b>1.4 Referencias</b>	<b>32</b>
<b>2. Objetivos</b>	<b>41</b>
<b>3. Materiales híbridos metal-orgánicos estructurados a partir de nodos metálicos de aluminio y espaciadores orgánicos monodentados</b>	<b>45</b>
<b>3.1 Introducción</b>	<b>47</b>
3.1.1. Estructuración en materiales inorgánicos, orgánicos e híbridos orgánicos- inorgánicos	47
3.1.2 Materiales metal-orgánicos (MOFs)	49
3.1.3 Materiales metal-orgánicos basados en aluminio	59
<b>3.2 Objetivos</b>	<b>70</b>
<b>3.3 Experimental</b>	<b>72</b>
3.3.1 Síntesis	72
3.3.2 Evaluación catalítica	74
<b>3.4 Resultados y discusión</b>	<b>75</b>
3.4.1 Síntesis	75
3.4.2 Caracterización	76
3.4.2.1 Difracción de rayos X	76
3.4.2.2 Síntesis en microondas (MW)	85

3.4.2.3	Análisis elemental y químico	88
3.4.2.4	Análisis termogravimétrico	91
3.4.2.5	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	94
3.4.2.6	Espectroscopía infrarroja	99
3.4.2.7	Propiedades texturales	102
3.4.2.8	Microscopía electrónica	106
3.4.2.9	Determinación de la presencia de centros ácidos	111
3.4.3	Evaluación catalítica	112
<b>3.6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>120</b>
<b>3.7</b>	<b>Referencias</b>	<b>122</b>
<b>4.</b>	<b>Materiales híbridos metal-orgánicos basados en unidades 1D formados por clústeres de aluminio y espaciadores orgánicos monodentados con diferentes grupos funcionales</b>	<b>127</b>
<b>4.1</b>	<b>Introducción</b>	<b>129</b>
4.1.1.	Incorporación de unidades estructurales orgánicas con grupos funcionales en su composición en redes metal-orgánicas	129
4.1.2.	Incorporación de grupos ácidos en redes metal-orgánicas	132
4.1.3	Incorporación de nanopartículas metálicas en materiales metal-orgánicos: MOF@NPs	140
<b>4.2</b>	<b>Objetivos</b>	<b>144</b>
<b>4.3</b>	<b>Experimental</b>	<b>146</b>
4.3.1	Materiales metal-orgánicos con grupos atrayentes y dadores de electrones	146
4.3.1.1	Síntesis	146
4.3.1.2	Evaluación catalítica	147
4.3.2	Materiales metal-orgánicos con grupos ácidos e introducción de nanopartículas (NPs) metálicas	147
4.3.2.1	Síntesis	147
4.3.2.2	Evaluación catalítica	148
<b>4.4</b>	<b>Resultados y discusión</b>	<b>151</b>
4.4.1	Materiales metal-orgánicos con grupos atrayentes y dadores de electrones	151

4.4.1.1 Síntesis	151
4.4.1.2 Caracterización	152
4.4.1.3 Evaluación catalítica	171
4.4.2 Materiales metal-orgánicos con grupos ácidos e introducción de nanopartículas (NPs) metálicas	186
4.4.2.1 Síntesis	186
4.4.2.2 Caracterización	188
4.4.2.3 Evaluación catalítica	204
<b>4.5 Conclusiones</b>	<b>228</b>
<b>4.6 Referencias</b>	<b>230</b>
<b>5. Materiales híbridos metal-orgánicos estructurados a partir de unidades 1D basadas en nodos estructurales de Zr, Ni, Cu o lantánidos</b>	<b>235</b>
<b>5.1 Introducción</b>	<b>237</b>
5.1.1 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de zirconio	237
5.1.2 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel	243
5.1.3 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de cobre	245
5.1.4 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de lantánidos	248
<b>5.2 Objetivos</b>	<b>251</b>
<b>5.3 Experimental</b>	<b>253</b>
5.3.1 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de zirconio	253
5.3.1.1 Síntesis	253
5.3.2 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel, cobre y lantánidos	254
5.3.2.1 Síntesis	254
5.3.2.2 Liberación controlada de feromonas	256
<b>5.4 Resultados y discusión</b>	<b>257</b>
5.4.1 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de zirconio	257

5.4.1.1 Síntesis	257
5.4.1.2 Caracterización	257
5.4.2 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel, cobre y lantánidos	270
5.4.2.1 Síntesis	271
5.4.2.2 Caracterización	272
5.4.2.3 Liberación controlada de feromonas	294
<b>5.5 Conclusiones</b>	<b>299</b>
<b>5.6 Referencias</b>	<b>300</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>305</b>
<b>Anexo I: Técnicas de caracterización y reactivos</b>	<b>309</b>
<b>Anexo II: Índice de figuras, tablas y esquemas</b>	<b>325</b>
<b>Anexo III: Lista de abreviaturas y acrónimos</b>	<b>347</b>
<b>Contribución científica</b>	<b>351</b>

# *Capítulo 1*

## *Introducción*

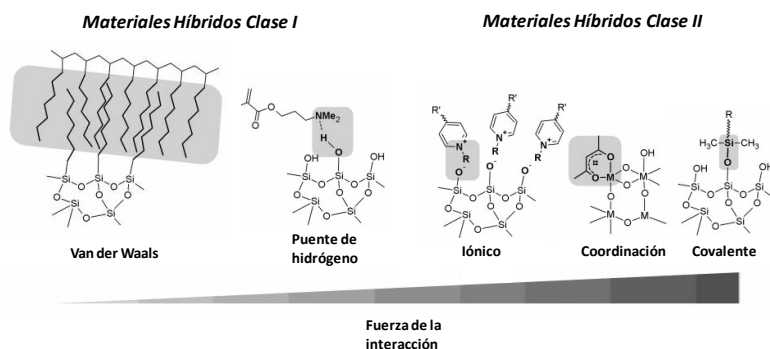
---





## 1.1 Materiales híbridos

En general, el término *material híbrido* hace referencia a un sólido que incluye en su composición al menos dos unidades de diferente naturaleza, comúnmente una orgánica y otra inorgánica, las cuales se combinan a escala nanométrica. Dichos materiales pueden definirse de manera más precisa al considerar la naturaleza de las interacciones existentes entre las unidades orgánicas e inorgánicas que los componen. En concreto, a los materiales cuyas unidades estructurales interaccionan débilmente a través de fuerzas de Van der Waals, enlaces por puentes de hidrógeno o interacciones electrostáticas, se les denominan materiales híbridos de *Clase I*. Por el contrario, cuando dichas interacciones son de carácter fuerte, tales como las producidas a través de enlaces covalentes o de coordinación, se generan los materiales híbridos denominados de *Clase II* (Figura 1.1)<sup>[1]</sup>.



**Figura 1.1.** Interacciones presentes en los materiales híbridos y la fuerza relativa de las mismas<sup>[1]</sup>.

El desarrollo de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos ha sufrido un enorme crecimiento con el nacimiento de los procesos denominados "Soft Chemistry" basados en el empleo de condiciones de síntesis suaves, permitiendo emplear una gran diversidad de precursores de diferente naturaleza para el diseño de esta clase de materiales<sup>[2]</sup>. Gracias al empleo de dos unidades de diferente tipo, se puede obtener un sólido que combine las ventajas de ambos fragmentos estructurados, es decir, que presente la estabilidad mecánica, térmica y estructural de la fracción inorgánica y, a su vez, preserve las características y funcionalidad propia de la unidad orgánica empleada. Por lo tanto, seleccionando de manera adecuada las fracciones orgánicas e inorgánicas, se puede realizar *a priori* el diseño de materiales híbridos con unas determinadas características, los cuales pueden ser

empleados en diversos campos de aplicación tales como catálisis<sup>[3]</sup>, adsorción o separación<sup>[4]</sup>, fotoluminiscencia<sup>[5]</sup>, etc.

## 1.2 Principales materiales híbridos

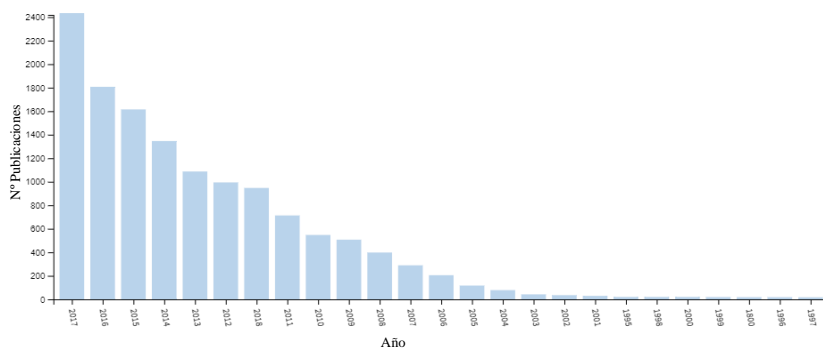
En función de la naturaleza de sus unidades estructurales, se pueden obtener principalmente dos clases de materiales híbridos pertenecientes a la *Clase II* anteriormente mencionada. La primera familia son los denominados híbridos organosilíceos, donde para su obtención se han empleado moléculas de silanos (modificados previamente por fragmentos orgánicos) o bien disilanos (silsesquioxanos tipo puente)<sup>[6]</sup>. La segunda familia son los conocidos como materiales metal-orgánicos que se basan principalmente en el empleo de nodos metálicos como unidad inorgánica conectados a través de ligandos orgánicos. Esta última familia se detallará a continuación debido a la importancia de la misma en la presente Tesis.

## 1.3 Materiales Metal-Orgánicos (MOFs)

A mediados del siglo pasado, comenzaron a desarrollarse una clase de sólidos denominados polímeros de coordinación, los cuales se caracterizan por estar constituidos por nodos metálicos unidos entre sí a través de moléculas orgánicas que actúan como espaciadores, generando una estructura que puede ser amorfa o cristalina<sup>[7]</sup>. El interés por esta clase de materiales fue incrementado cuando en los años 1989 y 1990 Hoskins y Robson, desarrollaron una serie de polímeros de coordinación caracterizados por presentar una estructura porosa<sup>[8]</sup>. Posteriormente, se desarrollaron una nueva clase de materiales metal-orgánicos de baja densidad que presentaban una elevada porosidad y un sistema definido de poros. Atendiendo a su elevada cristalinidad y homogeneidad estructural, Yaghi y col. realizaron una distinción entre esta nueva familia de materiales metal-orgánicos denominados MOFs (Metal-Organic Frameworks) y los polímeros de coordinación en base a la alta estabilidad alcanzada en la red híbrida entre las unidades estructurales a través de enlaces coordinativos. En particular, los MOFs suelen denominarse a los materiales metal-orgánicos ordenados, cristalinos y porosos que presentan interacciones metal-ligando fuertes<sup>[9]</sup>.

En las últimas décadas se ha desarrollado de manera considerable el estudio de esta clase de materiales, habiendo crecido el número de trabajos relacionados con las redes híbridas tipo MOFs (Figura 1.2), centrándose de manera

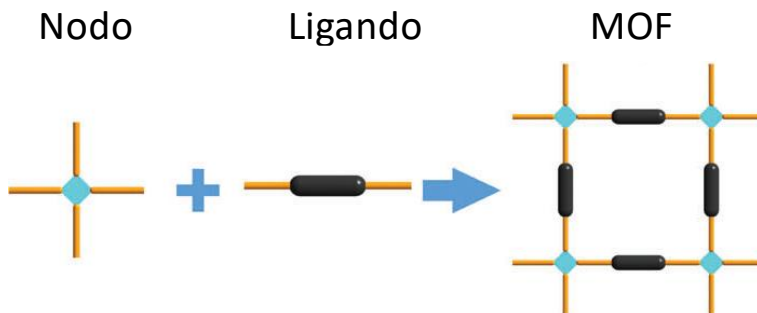
general las investigaciones en la síntesis, diseño y aplicaciones de dichos materiales. Alguno de los principales grupos causantes de este desarrollo fueron los de Kitawaga, Férey y Yaghi, los cuales sintetizaron con éxito importantes estructuras dentro de esta familia de materiales híbridos<sup>[10]</sup>. Un importante motivo de su rápida evolución proviene de sus excelentes características y propiedades, como por ejemplo su alta área superficial y su elevada porosidad, para ser aprovechadas en un amplio espectro de aplicaciones. Así, por ejemplo, el MOF-210 presenta valores superiores a  $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , siendo una de las mayores superficies específicas alcanzada por un sólido con estructura metal-orgánica<sup>[11]</sup>.



**Figura 1.2.** Número de publicaciones donde aparece el término "Metal Organic Frameworks" en la base de datos de la Web of Science (WOS).

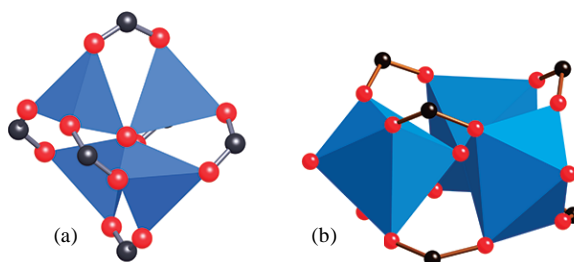
### 1.3.1 Unidades estructurales

Los MOFs se estructuran mediante la combinación de bloques inorgánicos de naturaleza metálica (unidad de construcción secundaria o considerando sus siglas en inglés "*Secondary Building Unit*" (*SBU*)) y de espaciadores orgánicos que actúan, normalmente como ligandos mono o bidentados que se coordinan con las unidades inorgánicas. Los primeros actúan como nodos, los cuales se unen entre sí a través de los ligandos o espaciadores orgánicos, pudiendo generar estructuras cristalinas mono, bi o tridimensionales (Figura 1.3). Estos dos tipos de unidades son de naturaleza físico-química muy diferentes y tienen un papel totalmente distinto en el diseño y proceso de síntesis. La elección de un determinado metal y ligando orgánico, junto con las apropiadas condiciones de síntesis, puede dar lugar a la generación de un material tipo MOF con una determinada topología, estructura cristalina y porosidad interna.



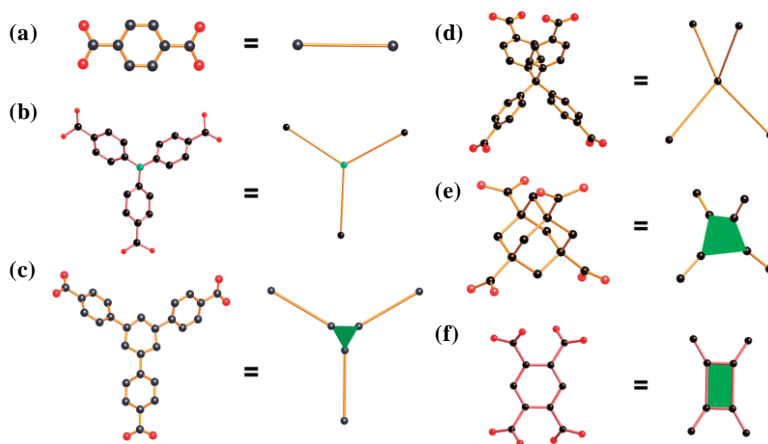
**Figura 1.3.** Ilustración gráfica de las unidades estructurales presente en los materiales tipo MOF<sup>[12]</sup>.

Con respecto a la parte inorgánica (cationes o clústeres metálicos) se han podido incorporar con éxito, formando parte de las SBUs de los MOFs, una gran variedad de átomos metálicos en estados de oxidación estables de diversa naturaleza, como por ejemplo: alcalinos, alcalino-térreos, metales de transición, metales de los grupos principales y tierras raras. Estas SBUs presentan formas y composiciones particulares debido a los diferentes puntos de conexión que establecen con los espaciadores orgánicos, desde algunas más simples a otras más complejas<sup>[9a]</sup>. Algunas de las SBUs inorgánicas más efectivas a la hora de preparar materiales metal-orgánicos son las que se muestran en la Figura 1.4, donde aparecen esquematizados clústeres de zinc o cromo<sup>[13]</sup> que constituyen las unidades estructurales inorgánicas presentes en el MOF-5<sup>[14]</sup> y MIL-88 (*Materials Institute Lavoisier*)<sup>[15]</sup>, respectivamente. Dependiendo de la naturaleza de la fuente inorgánica, las condiciones de síntesis y el tipo de ligando o espaciador orgánico, entre otros factores, se pueden obtener unidades secundarias inorgánicas todavía más complejas, como pueden ser las unidades obtenidas basadas en clústeres de zirconio ( $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ )<sup>[16]</sup>.



**Figura 1.4.** (a) SBU del MOF-5 ( $\text{Zn}_4\text{O}$ ). (b) SBU del MIL-88 ( $\text{Cr}_3\text{O}$ )<sup>[17]</sup>.

Por lo que hace referencia a los ligandos orgánicos, la mayor parte de los estudios recientes se han concentrado en el tipo de conectividad que se establece a través de los átomos de oxígeno de los grupos carboxílicos terminales (Figura 1.5)<sup>[9b, 18]</sup>. Los ácidos carboxílicos, como por el ejemplo el ácido tereftálico, se ha revelado como uno de los más versátiles en la preparación de MOFs<sup>[19]</sup>. No obstante, el uso de sistemas alifáticos más flexibles como por ejemplo el ácido succínico<sup>[20]</sup> o el ácido glutárico<sup>[21]</sup>, al igual que otros más simples dentro de esta familia como el ácido oxálico<sup>[22]</sup>, se han empleado igualmente como ligandos efectivos en la síntesis de estructuras metal-orgánicas. Incluso, también se han usado ácidos monocarboxílicos para formar materiales híbridos tipo MOF, como es el caso del ácido fórmico o acético<sup>[23]</sup>. Es importante mencionar que no solo está limitado la formación de MOFs al uso de ácidos carboxílicos sino que también pueden formar materiales híbridos los ácidos fosfónicos y fenólicos<sup>[24]</sup>. Más allá de la generación de estructuras basadas en la formación de uniones estables M-O (Metal-Oxígeno), también existe una cantidad importante de estudios que emplean otro tipo de ligandos, como por ejemplo piridilos e imidazoles<sup>[25]</sup>, al igual que mezcla de ligandos que ofrecen la posibilidad de más de un tipo de enlace de coordinación en la misma red estructural, como por ejemplo la anteriormente mencionada M-O junto con M-N (Metal-Nitrogeno) o M-S (Metal-Azufre)<sup>[26]</sup>.



**Figura 1.5.** (a) Espaciador orgánico con dos grupos carboxílicos con disposición lineal, (b) y (c) con tres grupos carboxílicos con disposición triangular, (d) y (e) con cuatro grupos carboxílicos con disposición tetraédrica y (f) con cuatro grupos carboxílicos con disposición cuadrada<sup>[17]</sup>.

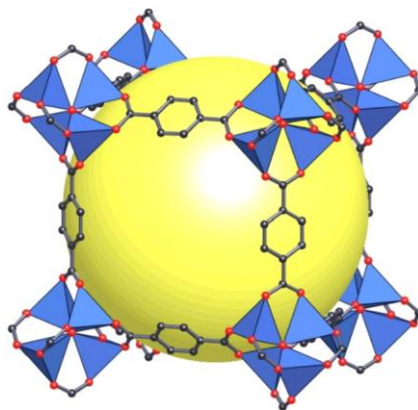
Todo esto explica el gran número de estructuras metal-orgánicas descritas y las que todavía quedan por descubrir en función de las múltiples combinaciones espaciales que se pueden establecer entre las unidades metálicas y los ligandos orgánicos.

### 1.3.2 Métodos de síntesis

En general, la síntesis de MOFs es simple pero debido a la gran variedad existente de unidades estructurales y su capacidad de asociación, no existe un método universal de preparación, siendo el método más empleado el que sigue una metodología solvotermal. A continuación, se describirán los principales métodos de síntesis para obtener materiales híbridos tipo MOF.

#### Síntesis convencional

Los procesos de síntesis más convencionales son de tipo hidrotermal o solvotermal. Ambos son considerados como los más tradicionales y eficaces para obtener MOFs cristalinos. Esta metodología se basa en disolver el ligando orgánico junto con el precursor metálico en agua (hidro-) o en otro disolvente orgánico (solvo-) sometidos a un tratamiento térmico entre los 353 y 533 K en un recipiente cerrado. En particular, el empleo de temperaturas altas de síntesis favorece la solubilidad de los reactivos en el medio. Uno de los inconvenientes de estas metodologías radica en la duración de la misma, la cual puede oscilar desde horas hasta semanas. Además, cabe mencionar que las condiciones de este método de síntesis no son adecuadas cuando se emplean precursores de partida con una baja estabilidad hidrotermal. Muchos de los MOFs más representativos han sido sintetizados a través de esta metodología, tales como MIL-53<sup>[19c, 27]</sup>, MIL-100<sup>[28]</sup>, MIL-101<sup>[28a, 29]</sup>, MOF-74<sup>[30]</sup>, UiO-66 (*University of Oslo*)<sup>[31]</sup>, PCN (*Porous Coordination Network*)<sup>[32]</sup>, MOF-5 (Figura 1.6)<sup>[14]</sup>, HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*)<sup>[33]</sup>, etc.



**Figura 1.6.** Estructura del MOF-5 donde el  $\text{Zn}_4\text{O}$  representa la parte inorgánica (tetraedro azul) unidas por el ácido tereftálico como espaciador orgánico (esferas roja: oxígeno y esferas negras: carbono), para dar una estructura 3D cúbica<sup>[19a]</sup>.

Para la obtención de nuevos materiales tipo MOF siguiendo esta metodología de síntesis, se evalúa la influencia de diferentes variables que se dividen en dos grandes bloques: (i) parámetros relacionados con los componentes de la mezcla de síntesis (concentración de los mismos, naturaleza de los disolventes, etc.) y (ii) parámetros de operación (tiempo, temperatura, pH, presión, etc.). La variación sistemática de estos parámetros permite realizar un análisis de cómo pueden influir cada uno de ellos en la formación de un determinado material metal-orgánico. Para poder llevar a cabo este tipo de estudios de manera optimizada, se suelen emplear métodos "*High-Throughput, (HT)*", que permiten establecer de manera rápida la influencia de las diferentes variables, siendo una herramienta de gran utilidad para el desarrollo de nuevos materiales metal-orgánicos, como es el caso de la preparación de los materiales denominados ZIF (*Zeolitic Imidazolate Framework*)<sup>[34]</sup>.

### Síntesis asistida por microondas

Otra ruta de síntesis empleada para obtener materiales tipo MOF, consiste en el empleo de microondas. Este sistema se basa en la interacción de la radiación con las cargas eléctricas móviles presentes en el medio de síntesis, favorecidas principalmente por la presencia de un disolvente polar. A través de la aplicación de radiación microondas se puede conseguir la colisión entre las moléculas del medio de síntesis, lo que origina un incremento de la energía cinética del sistema, traduciéndose esto en un aumento de la temperatura del medio, que permite un

calentamiento rápido y homogéneo. Con este sistema se alcanza una elevada eficiencia, selectividad de fase, reducción del tamaño de cristal y control de la morfología. Existen múltiples ejemplos donde se ha empleado este sistema de síntesis, consiguiéndose mejoras considerables con respecto a otros métodos de preparación más convencionales.

En este caso, uno de los ejemplos más característicos ha sido descrito por Sabuni y col.<sup>[35]</sup> que sintetizaron el material híbrido CPM-5 (*Crystalline Porous Materials*) con un sistema asistido por microondas generando dicho sólido en tan solo 10 minutos y con un área superficial de  $2187 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Por el contrario, al emplear el método solvotermal se requieren varios días de síntesis para su cristalización, obteniéndose con un valor de área superficial de  $580 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Otros MOFs relevantes han sido también preparados a través de esta metodología de síntesis, bien sea para obtener un MOF con un tamaño de cristal reducido, tal y como desarrollaron Zhao y col.<sup>[36]</sup> con el MIL-101(Cr), o bien para reducir drásticamente el tiempo necesario para obtener la estructura híbrida metal-orgánica, como ocurre con el UiO-66, el cual se consiguió obtener en tan solo 5 minutos<sup>[37]</sup>.

## Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica para la generación de MOFs es en especial interesante cuando se pretende obtener películas finas del material en condiciones suaves de síntesis. Dentro de esta metodología de síntesis se diferencian la deposición en el ánodo y en el cátodo. La primera fue empleada por primera vez para sintetizar el material metal-orgánico HKUST-1, el cual fue obtenido en 2005 por investigadores de la compañía BASF<sup>[38]</sup>, empleándose un ánodo de cobre metálico inmerso en una disolución del ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (*BTC*, *1,3,5-BenzeneTricarboxylic Acid*) en metanol. Posteriormente, se aplicó un voltaje a la celda electroquímica y el cobre mencionado comenzó a disolverse, liberando iones en la disolución, los cuales reaccionaron con el ligando orgánico para producir el material final. Debido a que los iones metálicos están concentrados cerca del ánodo, los cristales del MOF nuclean y crecen preferentemente en la superficie del mismo, produciendo un recubrimiento uniforme con cristales comprendidos entre 0.5 y 5  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, este tipo de metodología fue ampliamente estudiada para obtener MOFs basados en otros nodos metálicos de zinc y aluminio<sup>[39]</sup>. En 2013 fue sintetizado el material MIL-100(Fe) mediante métodos electroquímicos empleando una disolución del ligando orgánico BTC en



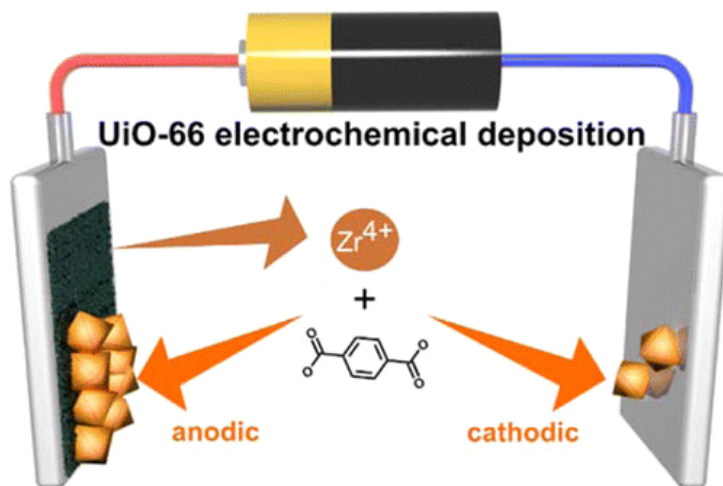
una mezcla etanol/agua y sometida a temperatura y presión en una celda electroquímica, donde el hierro fue empleado como ánodo<sup>[40]</sup>.

Por el contrario, la deposición ocurre en el cátodo cuando la solución que contiene la celda electroquímica presenta el ion metálico y el ligando orgánico. Fue el caso de Li y Dinca<sup>[41]</sup> que sintetizaron el MOF-5 a través de la reducción de los iones  $\text{Zn}^{+2}$  y la desprotonación del ligando ácido 1,4-benzenodicarboxílico (*BDC*, *1,4-BenzeneDicarboxylic Acid*), inducido por la concentración de iones  $\text{OH}^-$  cerca del cátodo, el cual está constituido por electrodos de estaño dopados (*FTO*, *Fluorine-doped Tin Oxide*) (Figura 1.7).



**Figura 1.7.** Representación gráfica de la formación de materiales metal-orgánicos tipo MOF en un sistema electroquímico de deposición en el cátodo<sup>[41]</sup>.

Más recientemente, Stassen y col.<sup>[42]</sup> desarrollaron la formación del material híbrido UiO-66 a través de un sistema electroquímico donde la formación del material metal-orgánico puede ocurrir tanto en el ánodo como en el cátodo. En este caso, la principal diferencia ocurre en el mecanismo de formación ya que se genera una capa de óxido de zirconio en el ánodo sobre la cual crece el material híbrido final (Figura 1.8).



**Figura 1.8.** Representación del mecanismo de formación del material híbrido UiO-66 basado en un sistema electroquímico<sup>[42]</sup>.

### Síntesis mediante sonicación

Cuando se aplica la técnica de ultrasonidos de elevada energía en un medio líquido, se generan zonas en el seno del fluido de alta y baja presión. En esta última zona, se puede incluso llegar a presiones por debajo de la presión de vapor del disolvente, formándose pequeñas burbujas las cuales al incrementar su tamaño se hacen inestables y colapsan. Este fenómeno da lugar a una liberación de energía con una rápida velocidad de calentamiento y enfriamiento, generando altas temperaturas en tiempos cortos. Gracias a este fenómeno, se favorece el proceso de nucleación cristalina<sup>[43]</sup>.

Debido a que este tipo de síntesis presenta las ventajas de ser un método rápido, eficiente y medioambientalmente respetuoso, muchos investigadores han aplicado esta metodología para obtener materiales tipo MOF. La primera síntesis aplicando esta tecnología, fue desarrollada por Qiu y col.<sup>[44]</sup> en la que lograron sintetizar un MOF basado en zinc a través del empleo de ultrasonidos. Un claro ejemplo de las ventajas que ofrecen este tipo de metodología fue puesto de manifiesto en la síntesis por ultrasonidos del MOF-5, obteniéndose con cristales de pequeño tamaño (5-25  $\mu\text{m}$ ), en tiempos cortos de síntesis (30 min), al compararlo con el método convencional solvotermal, donde normalmente se obtienen tamaños elevados de los cristales (500  $\mu\text{m}$ ) tras 24 horas de síntesis<sup>[45]</sup>. La efectividad de esta metodología de síntesis se confirma plenamente ya que se han conseguido

preparar con éxito una gran variedad de MOFs tales como el MOF-177<sup>[46]</sup>, MIL-100(Fe), MIL-100(Al,Cr,Fe)<sup>[47]</sup>, MOF-5<sup>[48]</sup>, etc.

### Síntesis mecánico-química

Este tipo de procesos se basan en el empleo de energía mecánica a través de la molienda de los reactivos sólidos con ayuda de un molino de bolas (Figura 1.9) en ausencia de disolventes, para producir reacciones químicas a temperaturas suaves. Los productos finales obtenidos son polvos finos y suelen presentar una distribución ancha de tamaño de partículas. Esta molienda mecánica puede incrementar la cinética de reacción, ya que durante este proceso las continuas fracturas de las partículas producen un aumento del área de contacto entre las mismas debido a su reducción de tamaño, permitiendo nuevas superficies para entrar en contacto repetidamente, evitando el proceso de difusión. Este tipo de síntesis ha sido utilizada con cierta frecuencia ya que presenta diferentes ventajas: (i) no emplea solventes durante la preparación del MOF, evitando el uso de solventes orgánicos clásicos haciendo este proceso más sostenible y (ii) se obtiene el material final a tiempos cortos de síntesis (~10-60 min) con elevados rendimientos. Una de las primeras síntesis de este tipo fue desarrollada por Pichon y col.<sup>[49]</sup>, los cuales consiguieron obtener el material microporoso 3D [Cu(INA)<sub>2</sub>] (INA, *ácido isonicotínico*) en tan solo 10 minutos sin necesidad de someter al medio de síntesis a ninguna fuente de calor.

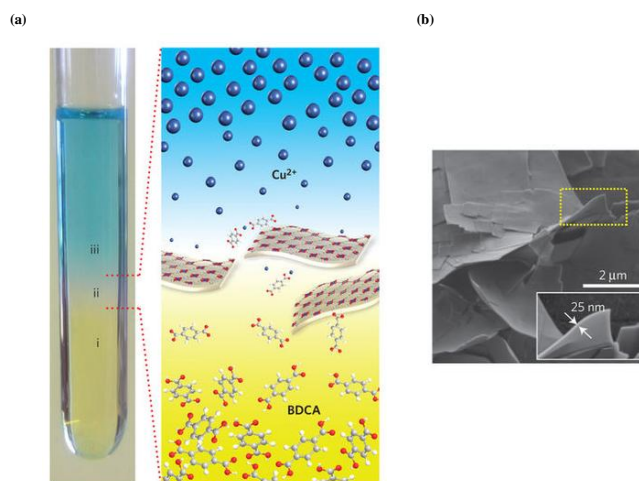


**Figura 1.9.** Molinos de bolas empleados en la síntesis mecánico-química<sup>[50]</sup>.

## Otros métodos de síntesis

Un método empleado generalmente para obtener materiales cristalinos consiste en el denominado **método por difusión** que se basa en una difusión lenta y en estático de dos soluciones (una con las unidades inorgánicas y la otra con las orgánicas), pudiéndose obtener en la interfase cristales de tamaños adecuados para su resolución estructural por monocristal. A partir de esta metodología, Corma y col.<sup>[51]</sup> obtuvieron nanoláminas de un Cu-MOF que presentaban excelentes capacidades de adsorción de CO<sub>2</sub> proveniente de una mezcla CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Figura 1.10).

Otra metodología empleada consiste en la preparación de MOFs a través de incrementar lentamente la concentración de los reactivos por **evaporación del disolvente de síntesis**, ofreciendo la posibilidad de obtener el sólido en forma de cristales<sup>[52]</sup>. Por último, se ha descrito también la síntesis de MOFs mediante el empleo de **iones líquidos** como disolventes de síntesis debido a su baja capacidad de coordinación, elevada estabilidad térmica, alta solubilidad y conductividad iónica<sup>[53]</sup>. Éstos pueden actuar a la vez como disolvente y como agente director de estructuras (*SDA*, *Structure Directing Agent*) en la síntesis de sólidos cristalinos (síntesis ionotermal)<sup>[54]</sup>.

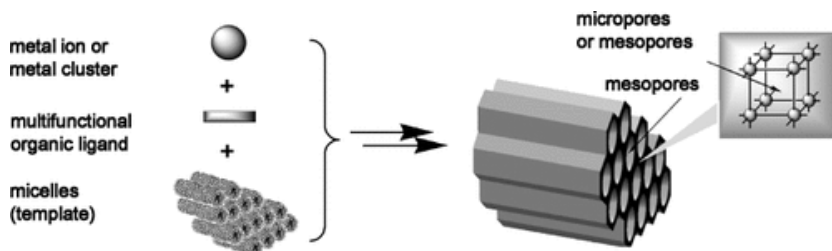


**Figura 1.10.** (a) Representación gráfica de la metodología de síntesis a través de métodos de difusión, donde la zona I contiene la unidad orgánica y la III la unidad inorgánica. En la fase II se forma la interfase donde se produce el crecimiento del MOF. (b) Imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) de las nanoláminas obtenidas<sup>[51]</sup>.

## Incorporación de aditivos en el medio de síntesis

Con el objeto de controlar la obtención de determinadas estructuras cristalinas se emplean diferentes aditivos en el medio de síntesis. Un ejemplo de ellos es el uso de fluoruros con el objetivo de mejorar la solubilidad de los precursores en el medio de síntesis, favoreciendo la cristalinidad y un mayor crecimiento de los cristales obtenidos<sup>[55]</sup>.

Además, también se han empleado ciertas moléculas como agentes directores de estructuras (SDAs), las cuales son inertes en el medio de síntesis pero son capaces de dirigir la formación de una determinada estructura porosa debido a su efecto "*plantilla*". Un ejemplo de estas moléculas son los surfactantes que se han empleado con éxito en el diseño y síntesis de materiales metal-orgánico mesoporosos con estructuración tipo MIL-53(Al). En concreto, con el empleo de los surfactantes Pluronic-P123 y F127, se obtienen estructuras con un tamaño de poro de 7.6 y 5.4 nm, respectivamente<sup>[56]</sup>. Otro tipo de SDAs empleados fueron aminas orgánicas<sup>[57]</sup>, aniones de Keggin<sup>[58]</sup>, bromuro de cetiltrimetilamonio y 1,3,5-trimetilbenceno<sup>[59]</sup>, estos dos últimos empleados en la obtención de un material jerarquizado micro- y mesoporoso al mismo tiempo, donde las paredes exhiben una estructuración tipo HKUST y la porosidad interna puede ser modulada en función de la relación molar de los SDAs empleados (Figura 1.11).

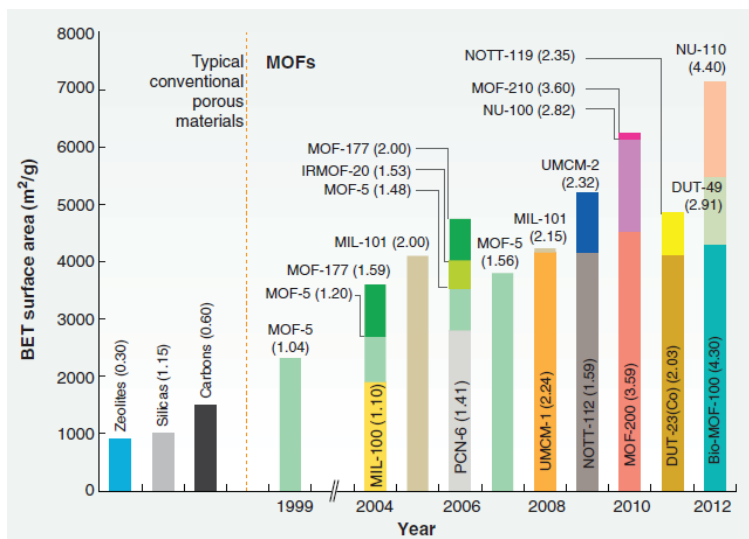


**Figura 1.11.** Representación esquemática de la formación de un MOF que combina micro- y mesoporosidad en la misma red estructural<sup>[59]</sup>.

### 1.3.3 Propiedades

Una de las principales propiedades de los MOFs se basa en la capacidad que poseen para adaptar su tamaño de poro y/o su entorno químico para obtener determinadas propiedades específicas, debido al empleo de unidades orgánicas e inorgánicas específicas. Estos materiales híbridos pueden alcanzar un elevado

grado de porosidad interna, lo cual es sin duda una de las características que más impacto tienen en las posibles aplicaciones de estos materiales. Además, el tamaño de poro de las estructuras tipo MOFs puede variar desde varios angstroms hasta unos pocos nanómetros, donde este hecho puede ser controlado a través de la longitud del espaciador orgánico empleado, obteniéndose MOFs con valores de diámetro de poro de hasta  $98 \text{ \AA}$ <sup>[60]</sup>. Esta clase de materiales híbridos muestran unas propiedades texturales únicas (Tabla 1.1), presentando valores muy elevados de área superficial y volumen poroso (Figura 1.12), generalmente superiores a otros materiales convencionales. En concreto, se llegan a obtener materiales metal-orgánicos, cuyo contenido poroso representa el 90% de su volumen total, como es el caso del MOF-200<sup>[11]</sup>, generándose de esta forma materiales muy poco densos.



**Figura 1.12.** Evolución de la superficie específica obtenida en MOFs. El área superficial es estimada a través de la medida de adsorción de gases. Los valores en paréntesis representan el volumen de poro ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) del material<sup>[61]</sup>.

Estos altos valores de superficie específica, diámetro y volumen de poro hacen que los MOFs estén siendo extensamente estudiados para su uso en el almacenamiento de gases con fines energéticos, como  $\text{H}_2$  o  $\text{CH}_4$  (Tabla 1.1). Además, los MOFs tienen gran interés para la separación de gases. En este caso, un proceso efectivo de separación de gases a través de materiales porosos puede ser debido a una adsorción selectiva basada en las diferencias de tamaño o forma de las moléculas de gases o bien porque el material adsorbente muestre diferentes

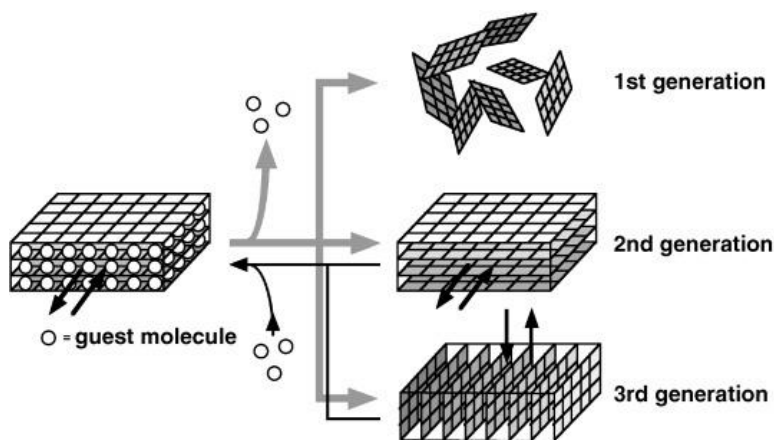
interacciones con los componentes de la mezcla<sup>[62]</sup>. En este último caso se encuentran MOFs que pueden ser empleados para adsorber selectivamente gases contaminantes o nocivos<sup>[63]</sup>. Otra de las principales características de este tipo de materiales híbridos consiste en la obtención de materiales con elevada cristalinidad, los cuales pueden presentar patrones de difracción de rayos X con bandas muy intensas e incluso la obtención de cristales en su síntesis, permitiendo su elucidación estructural<sup>[64]</sup>.

**Tabla 1.1.** Propiedades texturales óptimas en materiales tipo MOF<sup>[61]</sup>.

Propiedades	MOF	Valor
Densidad	MOF-399	0.126 g·cm <sup>-3</sup> <sup>[65]</sup>
Tamaño de poro	IRMOF-74-XI	98.0 Å <sup>[60b]</sup>
Área superficial	NU-110	7140.0 m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> <sup>[66]</sup>
Volumen de poro	NU-110	4.4 cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> <sup>[66]</sup>
Adsorción H <sub>2</sub> (77K, 56 bar)	NU-110	164.0 cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> <sup>[67]</sup>
Adsorción CH <sub>4</sub> (290K, 35 bar)	PCN-14	212.0 mg·g <sup>-1</sup> <sup>[68]</sup>
Adsorción CO <sub>2</sub>	MOF-200	2400.0 mg·g <sup>-1</sup> <sup>[11]</sup>

Una característica específica de algunos MOFs está relacionada con su flexibilidad. Kitagawa<sup>[69]</sup> clasificó esta clase de estructuras híbridas en tres categorías, las cuales denominó "*generaciones*". La primera de ellas comprende las estructuras que se colapsan durante la extracción de las moléculas huésped, debido a la fuerte interacción que existe con el entramado estructural. La segunda generación está definida por MOFs que presentan una elevada estabilidad y porosidad permanente debido a que se puede eliminar las moléculas de disolvente

sin que colapse la estructura. Por último, la tercera generación hace referencia a los MOFs que presentan una estructura híbrida flexible y dinámica ya que responden a estímulos externos, como la presión, la temperatura, campos magnéticos... donde el volumen de la celda unidad se puede expandir o contraer durante el proceso aplicado (Figura 1.13). Este fenómeno es observado por ejemplo en las estructuras MIL-53<sup>[19c]</sup>, donde las dimensiones de los canales internos se modifican al someter al material a altas temperaturas, seguido por un proceso posterior de hidratación a temperatura ambiente. Este hecho se tratará con detalle para el MOF MIL-53 (Al) en la introducción del capítulo 3.



**Figura 1.13.** Clasificación de los compuestos porosos en tres generaciones diferentes<sup>[69]</sup>.

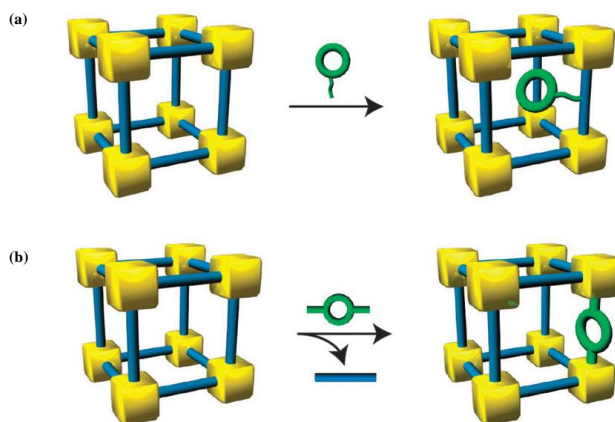
Como ya se ha comentado a lo largo de la introducción, esta clase de materiales metal-orgánicos presentan una enorme versatilidad estructural, debido a las múltiples combinaciones de unidades inorgánicas y espaciadores orgánicos existentes, emulando su construcción un juego de Lego®. Con el objeto de conocer nuevos MOFs, múltiples estudios trabajan en la predicción de nuevas estructuras de esta clase de sólidos a través de la combinación de herramientas químicas y sistemas computacionales, los cuales están basados en conceptos energéticos. Además, una vez simulada la estructura prototipo, sería posible modular el tamaño de poro, estando esto directamente relacionado con la longitud del ligando o la naturaleza de la unidad inorgánica. De esta forma, la simulación puede proporcionar una lista de candidatos híbridos (existentes o no), con su grupo espacial, parámetros de celda y posiciones atómicas. Por tanto, se pueden estudiar infinidad de combinaciones y ser capaces de predecir y calcular los parámetros



estructurales de nuevos MOFs que todavía no se han obtenido, estableciendo hipótesis sobre sus posibles aplicaciones futuras<sup>[70]</sup>.

### 1.3.4 Funcionalización

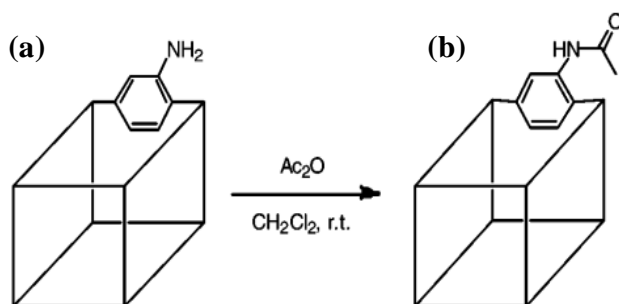
Los materiales metal-orgánicos tipo MOFs ofrecen la posibilidad de incorporar ciertas funcionalidades en su red híbrida. Este hecho hace que sean muy atractivos en diversos campos de aplicación. La forma más rápida y sencilla de introducir una funcionalidad en los MOFs es directamente en el mismo proceso de síntesis, generalmente a través del ligando orgánico introducido. Sin embargo, no siempre se puede llevar a cabo a través de esta vía debido a que los grupos funcionales de dichos ligandos pueden modificar su solubilidad, su estabilidad térmica y química o generar incompatibilidades entre el nodo metálico y dicho ligando orgánico funcionalizado que dificultan su ensamblaje. Para superar este inconveniente, diferentes grupos de investigación han desarrollado la posibilidad de introducir funcionalidades una vez ya se encuentre ensamblada la estructura metal-orgánica, a través de la modificación post-síntesis (*PSM*, *Post-Synthetic Modification*)<sup>[71]</sup> o también mediante un proceso de intercambio post-síntesis (*PSE*, *Post-Synthetic Exchange*)<sup>[72]</sup>. Estos métodos han facilitado la introducción y estabilización de funcionalidades adicionales en la estructura de los MOFs, manteniendo su integridad estructural y porosidad interna (Figura 1.14).



**Figura 1.14.** Representación gráfica de los procesos más empleados para introducir funcionalidades en MOFs: (a) modificación post-síntesis del ligando orgánico (PSM) e (b) intercambio post-síntesis (PSE)<sup>[72a]</sup>.

## Modificación post-síntesis del ligando orgánico (PSM)

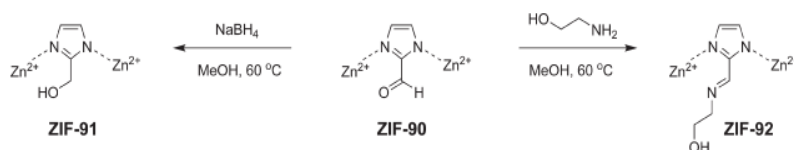
El término PSM fue acuñado por Cohen y col. en 2007 que describieron la reacción del IRMOF-3 (*IsoReticular Metal-Organic Framework*) con anhídrido acético a través de la amina libre del ligando orgánico, con un rendimiento del 90% (Figura 1.15)<sup>[73]</sup>. Este elevado porcentaje demostró la accesibilidad del anhídrido acético a través de los poros del MOF, siendo capaz de reaccionar con los grupos aminos que se sitúan tanto en las cavidades internas como en la superficie externa. Posteriormente, se comenzó a desarrollar más ampliamente la metodología PSM para modificar químicamente a los materiales tipo MOFs. Otro ejemplo fue desarrollado por Reedijk y col.<sup>[74]</sup> en el que se trató la modificación de un MOF basado en nodos metálicos de lantánidos que presentaba grupos aminos disponibles en su estructura híbrida. Dicho proceso consistió en poner en contacto el MOF con vapor de isocianato de etilo o ácido acético, generando una interacción gas-sólido a elevadas temperaturas (120°C). Este proceso facilitaba la transformación de los grupos amino de los ligandos en grupos uretanos y amidas, respectivamente, consiguiendo en el primer caso un grado de conversión del 90%, sin observar una alteración sustancial de la estructura original. Siguiendo en esta línea se han modificado post-síntesis diversos materiales metal-orgánicos aprovechando los grupos amino libres en sus estructuras híbridas con salicilaldehído<sup>[75]</sup>, acetaldehído<sup>[76]</sup>, anhídridos e isocianatos<sup>[77]</sup>, etc.



**Figura 1.15.** Representación esquemática: (a) IRMOF-3 y (b) IRMOF-3 después de la reacción del anhídrido acético con grupos amino presentes en los ligandos<sup>[73]</sup>.

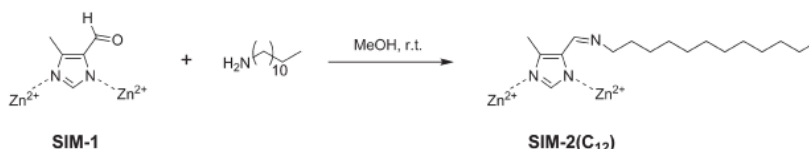
Otra de las líneas empleadas se ha basado en modificar grupos aldehídos libres presentes en las cavidades de esta clase de redes metal-orgánicas para introducir nuevas funcionalidades. En particular, el material híbrido ZIF-90 fue tratado con una solución de  $\text{NaBH}_4$  en metanol a 60°C, con la consiguiente

reducción del aldehído a su correspondiente alcohol, obteniéndose el material denominado ZIF-91. En una segunda reacción, el MOF ZIF-90 fue tratado con etanolamina en metanol a 60°C para generar una imina con un grupo alcohol, obteniéndose finalmente el sólido ZIF-92 (Figura 1.16)<sup>[78]</sup>.



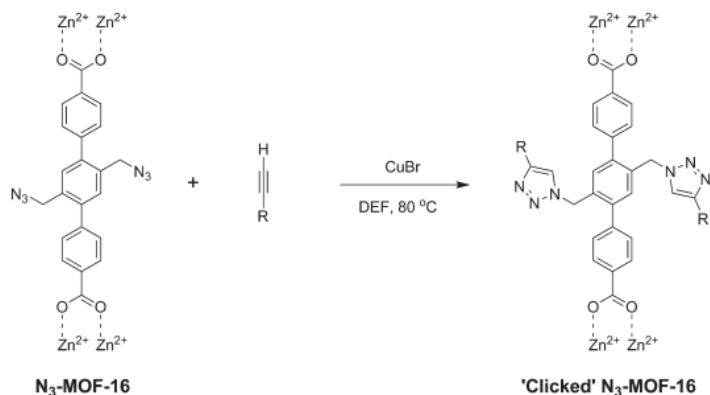
**Figura 1.16.** Modificación post-síntesis del MOF ZIF-90<sup>[78]</sup>.

Otro ejemplo es el llevado a cabo por Farrusseng y col. en el que el material SIM-1 (*Substituted Imidazolate Material*), conteniendo grupos aldehídos en sus espaciadores orgánicos, fue tratado con dodecilamina en metanol anhidro a temperatura ambiente para producir el material SIM-2(C<sub>12</sub>), observándose que el ~22% de los grupos aldehídos se convirtieron en iminas que presentan una cadena alquílica de 12 átomos de carbono (Figura 1.17)<sup>[79]</sup>.



**Figura 1.17.** Introducción post-síntesis de dodecilamina en el MOF denominado SIM-1<sup>[79]</sup>.

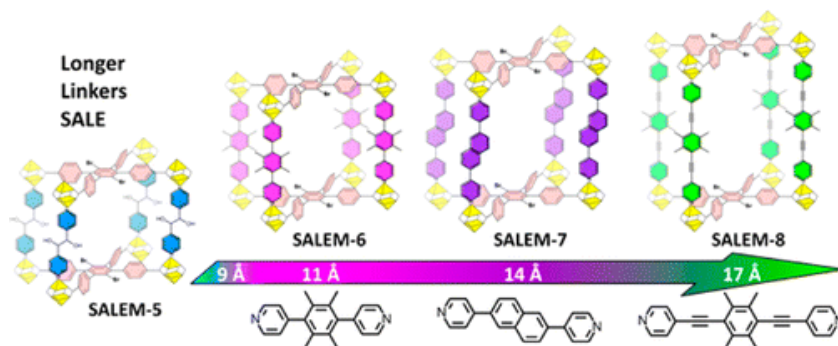
Otra clase de MOFs funcionalizados a través de rutas PSM presentan grupos azidas en su entramado estructural<sup>[80]</sup>. Uno de los ejemplos más ilustrativos fue llevado a cabo por Goto y col.<sup>[81]</sup> en el que sintetizaron el material N3-MOF-16, que presenta grupos azida libres. Este MOF se trató a elevadas temperaturas (80°C) en dietilformamida con varios alquinos, empleando CuBr como catalizador, convirtiéndose dichos grupos en triazoles (Figura 1.18).



**Figura 1.18.** Modificación post-síntesis del MOF N3-MOF-16 para obtener triazoles en la red híbrida<sup>[81]</sup>.

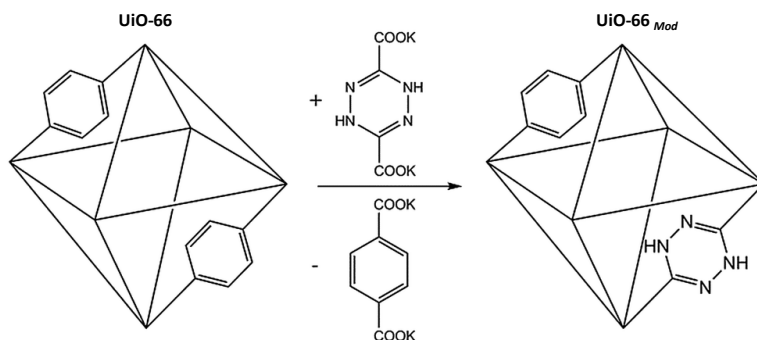
### Intercambio post-síntesis (PSE)

Más allá de la ya mencionada y ampliamente estudiada modificación de MOFs a través de tratamientos PSM, han emergido en los últimos años diferentes rutas de tratamientos post-síntesis, siendo una de las más empleadas el intercambio post-síntesis (PSE). Particularmente, el intercambio de ligandos a través del empleo de disolventes (*SALE*, *Solvent-Assisted Linker Exchange*)<sup>[82]</sup> ofrece la posibilidad de intercambiar completamente un ligando orgánico por otro que presente una nueva funcionalidad sin que se vea afectada la estructura metal-orgánica inicial. En esta metodología el intercambio tiene lugar en la interfase entre la solución que contiene el segundo ligando y el MOF inicial. Siguiendo esta premisa, Karagiardi y col.<sup>[82b]</sup> obtuvieron nuevos materiales metal-orgánicos partiendo del material pilareado SALEM-5 (*Solvent-Assited Exchanged Material*) al intercambiar el ligando orgánico por otros de mayor longitud molecular, pasando de una distancia basal de 9 Å en el material original a otra de 17 Å para el material SALEM-8 (Figura 1.19).



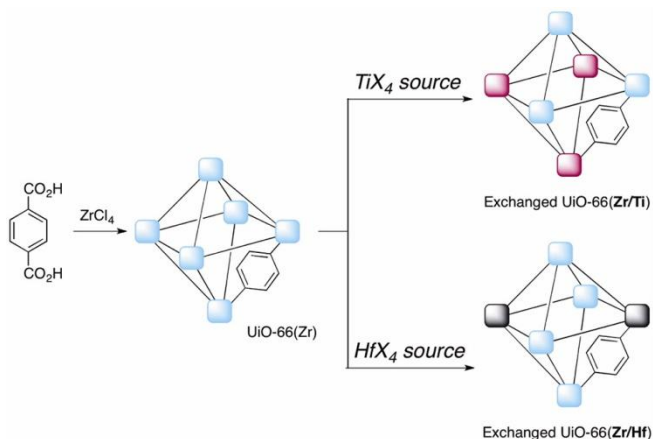
**Figura 1.19.** Proceso de intercambio de ligandos para el material SALEM-5<sup>[82b]</sup>.

Dicha metodología SALE ha sido también empleada con éxito con el material UiO-66<sup>[83]</sup>, siendo uno de los ejemplos más representativos el que consiste en el intercambio de las unidades de tereftalatos que forman la estructura híbrida de dicho material con dicarboxilatos lineales que presentan diferentes longitudes de cadena (ADn: HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COOH,  $n = 4, 6, 8$  y  $10$ ). Durante el proceso de intercambio, una molécula de ácido tereftálico es sustituida por dos moléculas de AD para obtener el UiO-66 modificado con grupos carboxilatos lineales. Este material funcionalizado muestra una elevada selectividad al CO<sub>2</sub>, haciéndolo muy atractivo en la separación de mezclas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub><sup>[84]</sup>. Otro ejemplo donde se utilizó dicho material híbrido fue el descrito por Nickerl y col.<sup>[83c]</sup> en el que intercambiaron exitosamente los grupos tereftalatos presentes inicialmente en su estructura por tetrazina, siendo utilizado el material resultante como sensor óptico para detectar agentes oxidantes (Figura 1.20).



**Figura 1.20.** Metodología SALE para intercambiar los grupos tereftalatos por tetrazina en el material híbrido UiO-66<sup>[83c]</sup>.

Otro tipo de ruta de preparación dentro de la metodología PSE, consiste en el intercambio de los nodos metálicos presentes en las redes híbridas de los MOFs. De esta manera, Kim y col.<sup>[85]</sup> lograron la incorporación de titanio y hafnio en el material UiO-66 (Zr), a través de la exposición de éste a una solución, en el primer caso, de sales de titanio en dimetilformamida a 85°C y, en el segundo, empleando  $\text{HfCl}_4$  como precursor inorgánico a temperatura ambiente, obteniéndose los materiales UiO-66 (Zr/Ti) y (Zr/Hf), respectivamente (Figura 1.21). De esta forma, es posible intercambiar hasta un 50% del zirconio inicial por titanio y un 20% por hafnio, incrementando prácticamente el doble su capacidad de adsorción de  $\text{CO}_2$  en el caso del material con titanio<sup>[86]</sup>.



**Figura 1.21.** Representación esquemática del material UiO-66 (Zr) y la posterior incorporación de titanio y hafnio<sup>[85]</sup>.

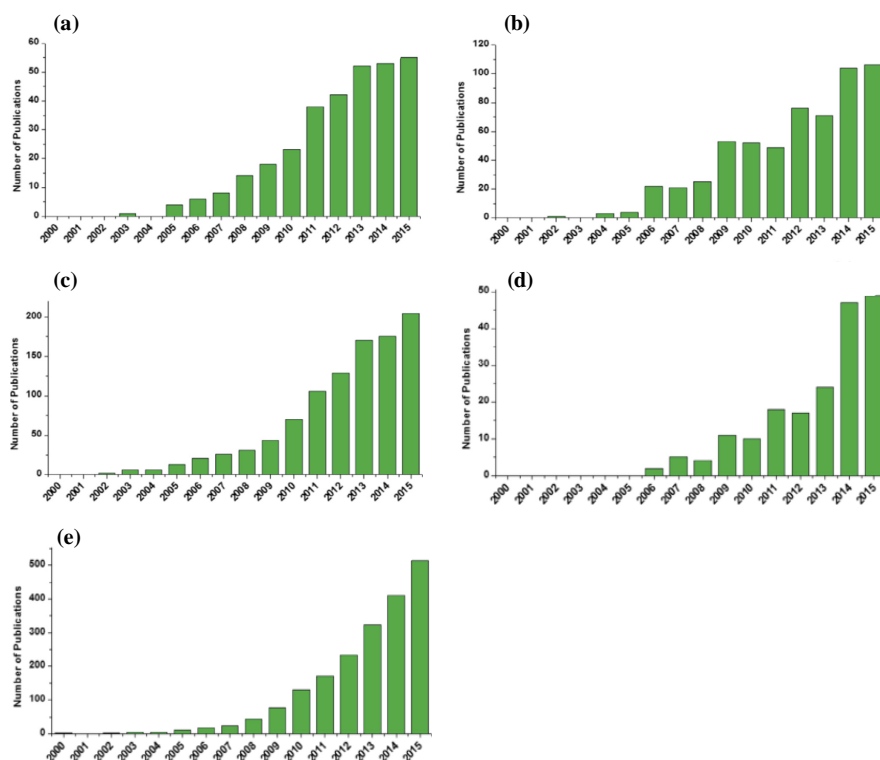
Además, también se ha aplicado sobre el material híbrido UiO-66 otra metodología basada en la incorporación de un nuevo ligando orgánico (*SALI*, *Solvent-Assited Linker Incorporation*). Este proceso se lleva a cabo a través de las posiciones vacantes presentes en la estructura de dicho material híbrido. Un ejemplo de ello fue descrito por DeCoste y col.<sup>[87]</sup> que incorporaron ácido oxálico en las vacantes libres a través de la metodología SALI, obteniéndose un material metal-orgánico con una elevada capacidad de adsorción de  $\text{SO}_2$  y  $\text{NO}_2$ .

Como se ha visto a lo largo del presente apartado, gracias a la versatilidad que presentan los materiales metal-orgánicos tipo MOF se pueden incorporar funcionalidades altamente específicas en ellos, las cuales no se lograrían introducir por síntesis directa. Estos centros activos adicionales pueden ser de gran utilidad en

diferentes campos de aplicación tales como catálisis<sup>[88]</sup>, adsorción selectiva de gases<sup>[86]</sup>, conductividad iónica<sup>[89]</sup>, capacidad redox<sup>[90]</sup>, etc.

### 1.3.5 Aplicaciones

El desarrollo de los MOFs se centró inicialmente en la síntesis y estudio de nuevas estructuras y, posteriormente, ya en la última década, se ha ido incrementado el número de estudios relacionados con las diferentes aplicaciones que pueden llevarse a cabo con la utilización de los materiales metal-orgánicos tipo MOF en almacenamiento y separación de gases<sup>[91]</sup>, catálisis<sup>[92]</sup>, como materiales con propiedades luminiscentes y magnéticos<sup>[93]</sup>, en la liberación de fármacos<sup>[94]</sup>, etc (Figura 1.22).

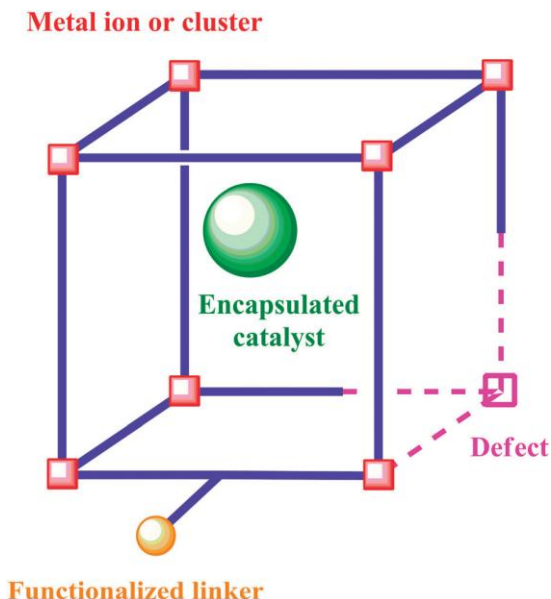


**Figura 1.22.** Evolución del número de publicaciones desde el año 2000 hasta 2015 que muestran el empleo de MOFs en diversas aplicaciones: (a) como materiales luminiscentes, (b) en almacenamiento de gases, (c) como materiales con propiedades magnéticas, (d) en la liberación de fármacos y (e) como catalizadores<sup>[95]</sup>.

Debido a las excelentes propiedades texturales que pueden presentar los MOFs, los cuales llegan a alcanzar áreas superficiales con valores incluso cercanos a  $\sim 7000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ <sup>[66]</sup>, se consideraron como materiales que exhiben una elevada capacidad de adsorción. Los estudios se centraron principalmente en la adsorción de  $\text{CO}_2$ <sup>[96]</sup>,  $\text{H}_2$ <sup>[97]</sup>,  $\text{CH}_4$ <sup>[98]</sup>,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ <sup>[99]</sup>, siendo destacable la capacidad de adsorber selectivamente ciertos gases. Es el caso del material híbrido PCN-17 que adsorbe selectivamente  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  frente a  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}$ <sup>[100]</sup>. Además, Eddaoudi y col.<sup>[62]</sup> obtuvieron un material metal-orgánico con una elevada selectividad al propileno frente al propano. Otro ejemplo fue el desarrollado por Kitagawa y col.<sup>[101]</sup> que consiste en la separación de la mezcla acetileno/ $\text{CO}_2$  empleando un material microporoso tipo MOF con canales unidimensionales ( $4\text{\AA} \times 6\text{\AA}$ ) que interaccionaban con el acetileno a través de puentes de hidrógeno, mostrando una buena separación de la mezcla.

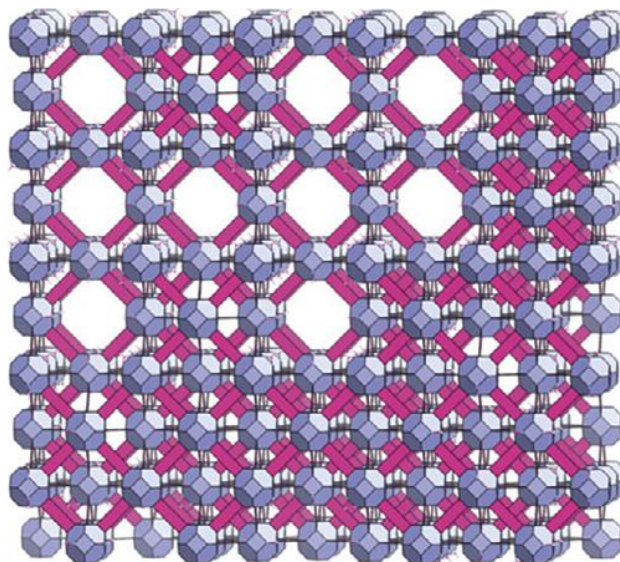
Posteriormente, debido a la mencionada naturaleza porosa, a su estabilidad química y térmica, a la posibilidad de modificar el tamaño de poro y de obtener una determinada estructura *a priori* en función de las necesidades, se ha incrementado el empleo de MOFs como catalizadores en procesos reactivos. El uso de estos materiales como catalizadores sólidos presenta las ventajas de ser fácilmente recuperados y reusados durante varios ciclos catalíticos, produciendo menos residuos, generando procesos más sostenibles, etc, exhibiendo importantes ventajas cuando se compara con procesos catalíticos en fase homogénea. En la bibliografía se describe una gran variedad de MOFs como catalizadores heterogéneos en transformaciones catalíticas de alto valor añadido tales como oxidaciones, epoxidaciones, condensaciones de Knoevenagel y aldólicas, hidrogenaciones, etc<sup>[92, 102]</sup>. De manera general, se puede clasificar la catálisis en los MOFs en función de donde se produzca el proceso catalítico: (i) en los nodos metálicos que pueden presentar vacantes libres<sup>[103]</sup>, (ii) en nanopartículas metálicas que se encuentren ocupando las cavidades porosas del material<sup>[104]</sup> y (iii) en el propio ligando orgánico<sup>[105]</sup> (Figura 1.23).





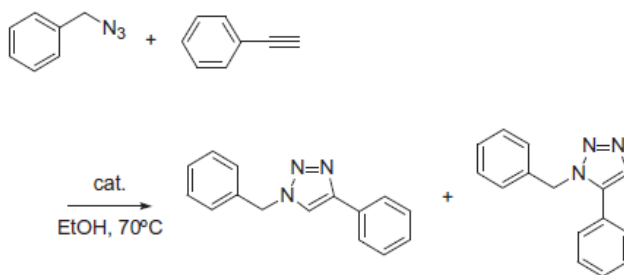
**Figura 1.23.** Centros activos en los MOFs: (i) nodos metálicos (que pueden presentar defectos), (ii) nanopartículas metálicas situadas en las cavidades porosas y (iii) ligando orgánico<sup>[106]</sup>.

Una de las líneas de investigación que se ha desarrollado de manera remarcable en estos últimos años para emplear los nodos metálicos de los MOFs como centros catalíticamente activos es la generación de vacantes libres, es decir, la obtención de sitios no coordinados en las unidades inorgánicas (Figura 1.24). Diferentes estrategias fueron exploradas para favorecer este hecho, tales como la eliminación de moléculas de disolvente que se encuentren coordinadas al nodo metálico a través de procesos térmicos, el intercambio de dichas moléculas por otras de un disolvente más volátil y su posterior evacuación a vacío, introducción de ligandos que generen vacantes durante el proceso de síntesis y la posterior sustitución de éstos por otros con menor grado de coordinación, etc<sup>[107]</sup>.



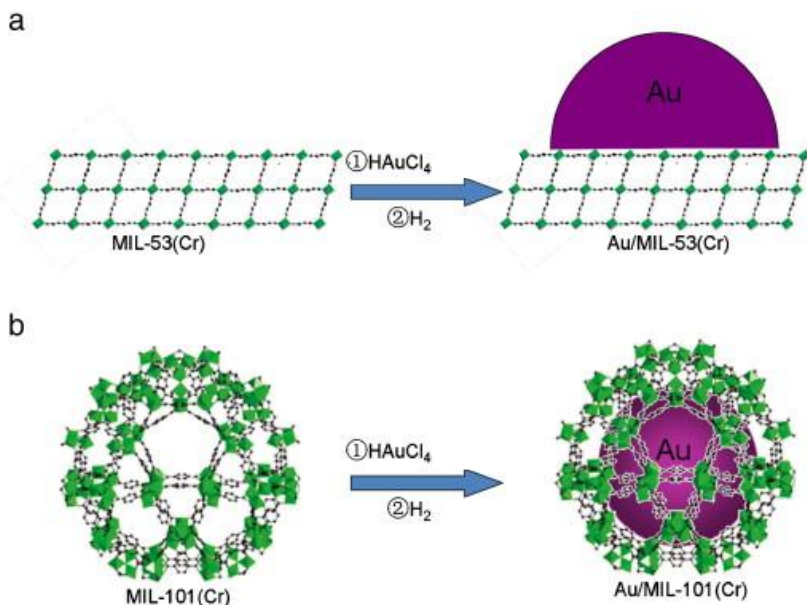
**Figura 1.24.** Representación de una sección del material UiO-66 (Hf), donde los poliedros representan la unidad inorgánica, los rectángulos el ligando orgánico y los huecos los defectos generados<sup>[107a]</sup>.

Se han estudiado como centros metálicos, catalíticamente activos, numerosos elementos metálicos que presentan sitios no coordinados cuando entran a formar parte de una red metal-orgánica, tales como Cu(II)<sup>[108]</sup>, Zn(II)<sup>[109]</sup>, Sc(III)<sup>[108]</sup>, Fe(II)<sup>[108]</sup>, Zr (IV)<sup>[110]</sup>, V(IV)<sup>[111]</sup>, etc. Entre todos los MOFs estudiados destacan los conocidos como [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>], [Fe(BTC)] y [Cu(BDC)], que son empleados en varias reacciones orgánicas debido a la reactividad asociada a sus centros metálicos no saturados<sup>[112]</sup>. Particularmente, cabe destacar el trabajo desarrollado por Corma y col.<sup>[112a]</sup> en el que se estudió la actividad de distintos Cu-MOFs: [Cu(2-pymo)<sub>2</sub>] (*pymo*, 2-hidroxipirimidina), [Cu(im)<sub>2</sub>] (*im*, imidazol), [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>] y [Cu(BDC)] como catalizadores activos y selectivos en la reacción entre la bencil azida y el fenilacetileno en etanol a 70°C, obteniéndose los correspondientes triazoles (Figura 1.25). Además, se estudió por difracción de rayos X la estabilidad estructural de los materiales después del proceso reactivo, mostrando todos ellos una buena estabilidad bajo las condiciones de reacción ya que su estructura se preservaba tras su empleo como catalizador.



**Figura 1.25.** Esquema de la reacción entre la bencil azida y el fenilacetileno para la obtención de de triazoles<sup>[112a]</sup>.

Como se ha mencionado previamente, otra metodología para incorporar centros catalíticamente activos en esta clase de materiales híbridos consiste en la incorporación de nanopartículas metálicas en las cavidades porosas del mismo. Algunas características texturales de los MOFs son importantes para introducir de manera satisfactoria dichos centros metálicos, tales como tamaño y volumen de poro, nivel estructural alcanzado y la capacidad de ser modificado a través, por ejemplo, de ciertas funcionalidades orgánicas y las interacciones que se puedan producir entre las nanopartículas introducidas y el espaciador orgánico que forma parte de la red estructural. Por ejemplo, Sun y col.<sup>[113]</sup> investigaron la incorporación de nanopartículas de oro sobre el MIL-53(Cr) y MIL-101 (Cr), así como su actividad catalítica en la oxidación selectiva de ciclohexano para obtener ciclohexanona y ciclohexanol bajo atmósfera de oxígeno. En concreto, con ambos materiales se consiguen selectividades por encima del 80%, siendo superior al obtenido para otros materiales con oro ( $\text{Au@TiO}_2$ ,  $\text{Au@ZSM-5}$ ,  $\text{Au@MCM-41}$ ,  $\text{Au@MIL-96(Al)}$  y  $\text{Au@MIL-110(Al)}$ ), presentando los mejores resultados el material  $\text{Au@MIL-101(Cr)}$  debido a la obtención de partículas de menor tamaño ( $< 2 \text{ nm}$ ) por el efecto de confinamiento producido en este caso (Figura 1.26).



**Figura 1.26.** Representación gráfica de la introducción de nanopartículas de oro en diferentes MOFs: (a) MIL-53(Cr) y (b) MIL-101(Cr)<sup>[113]</sup>.

Por último, la catálisis puede ser debida a los espaciadores orgánicos que forman parte de la red híbrida, los cuales pueden tener grupos funcionales catalíticamente activos en su composición o pueden ser modificados para incorporarlos, siendo los grupos ácidos (desarrollado en el Capítulo 4 de la presente Tesis) y básicos los más empleados. Los grupos más utilizados de esta última clase son las aminas<sup>[114]</sup>, amidas<sup>[115]</sup> y piridinas<sup>[116]</sup>. Se encuentran múltiples ejemplos de MOFs con grupos amino en su red estructural y catalíticamente activos, tales como MIL-101(Al)-NH<sub>2</sub><sup>[114]</sup>, MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub><sup>[114]</sup>, UiO66-NH<sub>2</sub><sup>[117]</sup>, IRMOF-3<sup>[117]</sup>, empleándose todos ellos en la condensación de Knoevenagel. En este caso se obtienen elevadas conversiones y, en particular, un 99% en la condensación de benzaldehído con cianoacetato de etilo cuando se emplea MIL-101(Fe)-NH<sub>2</sub> como catalizador. Además, combinando varios centros activos se pueden realizar procesos consecutivos, tandem o en cascada en un solo paso de reacción, lo que favorece el desarrollo de procesos más sostenibles ya que se disminuye el coste energético y aumenta la eficacia global del proceso. Un ejemplo de ello fue el llevado a cabo por Raja y col.<sup>[118]</sup> en el que sintetizaron el material Au@UiO-66-NH<sub>2</sub>, en donde las nanopartículas metálicas introducidas actúan como centros activos junto con los ligandos orgánicos que forman parte de la red híbrida,

realizando de manera consecutiva y efectiva la oxidación de alcoholes primarios seguida de una condensación aldólica.

Además de estas aplicaciones, una gran número de MOFs con propiedades luminiscentes han sido desarrollados, en los que esta propiedad puede presentarse de diferentes formas: (i) en el ligando orgánico directamente<sup>[119]</sup>, (ii) en el centro metálico (ampliamente observado en MOFs basados en nodos metálicos de lantánidos)<sup>[120]</sup> y (iii) en moléculas huésped<sup>[121]</sup>. Además, los MOFs también se han empleado como sensores debido a su fotoactividad (detección de compuestos nitroaromáticos, cationes metálicos, como biosensores, etc.)<sup>[122]</sup>, conductividad (como componentes activos en aparatos electrónicos)<sup>[123]</sup> o capacidad electroquímica (por ejemplo, en láminas de MOFs soportadas sobre electrodos)<sup>[124]</sup>. Por todo lo descrito, se hace de especial relevancia en la presente Tesis, sintetizar nuevos materiales metal-orgánicos tipo MOFs con propiedades específicas y diferentes niveles de estructuración que exhiban características óptimas para ser empleados en diferentes campos de aplicación.

## 1.4 Referencias

- [1] G. Kickelbick in *Introduction to Hybrid Materials*, Wiley-VCH, **2007**, pp. 1-48.
- [2] P. Gómez-Romero and C. Sanchez in *Hybrid Materials, Functional Applications. An Introduction*, Wiley-VCH, **2003**.
- [3] S. M. J. Rogge, A. Bavykina, J. Hajek, H. Garcia, A. I. Olivos-Suarez, A. Sepulveda-Escribano, A. Vimont, G. Clet, P. Bazin, F. Kapteijn, M. Daturi, E. V. Ramos-Fernandez, F. X. Llabres i Xamena, V. Van Speybroeck and J. Gascon, *Chemical Society Reviews* **2017**, *46*, 3134-3184.
- [4] J.-R. Li, R. J. Kuppler and H.-C. Zhou, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1477-1504.
- [5] M. R. Ryder and J. C. Tan, *Materials Science and Technology* **2014**, *30*, 1598-1612.
- [6] M. J. MacLachlan, T. Asefa and G. A. Ozin, *Chemistry – A European Journal* **2000**, *6*, 2507-2511.
- [7] J. C. Bailar, *Preparative Inorganic Reactions* **1964**, *1*, 1-27.
- [8] a) B. F. Hoskins and R. Robson, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 5962-5964; b) B. F. Hoskins and R. Robson, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 1546-1554.
- [9] a) D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1257-1283; b) J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3-14.
- [10] a) O. M. Yaghi, G. Li and H. Li, *Nature* **1995**, *378*, 703; b) K. Mitsuru, Y. Tomomichi, M. Hiroyuki, K. Susumu and S. Kenji, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 1725-1727; c) C. Livage, C. Egger, M. Nogues and G. Ferey, *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2743-2747.
- [11] H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim and O. M. Yaghi, *Science* **2010**, *329*, 424-428.
- [12] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Bosch and H.-C. Zhou, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5561-5593.
- [13] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 8571-8572.
- [14] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276.
- [15] S. Surble, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange and G. Ferey, *Chemical Communications* **2006**, 284-286.
- [16] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga and K. P. Lillerud, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 13850-13851.
- [17] M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 675-702.

- [18] a) M. J. Rosseinsky, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 15-30; b) C. Rao, N. Srinivasan and R. Vaidhyanathan, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 1466-1496.
- [19] a) S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14176-14177; b) C. Cantwell, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt and R. Tannenbaum, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *16*, 2338-2343; c) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 1373-1382.
- [20] R. F. D’Vries, I. Camps and J. Ellena, *Crystal Growth & Design* **2015**, *15*, 3015-3023.
- [21] K.-L. Hou, F.-Y. Bai, Y.-H. Xing, J.-L. Wang and Z. Shi, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *365*, 269-276.
- [22] M. N. Akhtar, Y.-C. Chen, M. A. AlDamen and M.-L. Tong, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 116-124.
- [23] a) M. Viertelhaus, C. E. Anson and A. K. Powell, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2005**, *631*, 2365-2370; b) W. Liang, R. Babaro, M. J. Murphy and D. M. D'Alessandro, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 1516-1519.
- [24] R. K. Mah, M. W. Lui and G. K. H. Shimizu, *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 7311-7313.
- [25] S.-S. Chen, P. Wang, S. Takamizawa, T.-a.-. Okamura, M. Chen and W.-Y. Sun, *Dalton Transactions* **2014**, *43*, 6012-6020.
- [26] a) N. Klein, H. C. Hoffmann, A. Cadiau, J. Getzschmann, M. R. Lohe, S. Paasch, T. Heydenreich, K. Adil, I. Senkovska, E. Brunner and S. Kaskel, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 10303-10312; b) G. Zhang, G. Wei, Z. Liu, S. R. J. Oliver and H. Fei, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 6276-6281.
- [27] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 13519-13526.
- [28] a) L. Michel, S. Suzy, S. Christian, M. D. Caroline, L. P. L., L. Jin-Ho, C. Jong-San, J. S. Hwa and F. Gérard, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 8227-8231; b) C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekell, M. Haouas and F. Taulelle, *Chemistry of Materials* **2009**, *21*, 5695-5697.
- [29] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040-2042.
- [30] T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 7056-7065.
- [31] a) M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino and K. P. Lillerud, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6632-6640; b) S. Andreas, R. Pascal, G. Adelheid, L. Jann, W. Florian, W. Michael and B. Peter, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 6643-6651.

- [32] a) F. Dawei, G. Zhi-Yuan, L. Jian-Rong, J. Hai-Long, W. Zhangwen and Z. Hong-Cai, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 10307-10310; b) D. Feng, W.-C. Chung, Z. Wei, Z.-Y. Gu, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, D. J. Darensbourg and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 17105-17110.
- [33] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [34] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939-943.
- [35] R. Sabouni, H. Kazemian and S. Rohani, *Chemical Engineering & Technology* **2012**, *35*, 1085-1092.
- [36] Z. Zhao, X. Li, S. Huang, Q. Xia and Z. Li, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2011**, *50*, 2254-2261.
- [37] J. Ren, T. Segakweng, H. Langmi, N. Musyoka, B. North, M. Mathe and D. Bessarabov, *International Journal of Materials Research* **2014**, *105*, 516-519.
- [38] H. P. U. Mueller, M. Hesse and H. Wessel, *Patent* **2005**, *WO 2005/049892*.
- [39] A. Martinez Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn and J. Gascon, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 3489-3498.
- [40] N. Campagnol, T. V. Assche, T. Boudewijns, J. Denayer, K. Binnemans, D. D. Vos and J. Fransaer, *Journal of Materials Chemistry* **2013**, *1*, 5827-5830.
- [41] M. Li and M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 12926-12929.
- [42] I. Stassen, M. Styles, T. Van Assche, N. Campagnol, J. Fransaer, J. Denayer, J.-C. Tan, P. Falcaro, D. De Vos and R. Ameloot, *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 1801-1807.
- [43] A. Gedanken, *Ultrasonics Sonochemistry* **2004**, *11*, 47-55.
- [44] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu and S. Jiang, *Chemical Communications* **2008**, *44*.
- [45] W.-J. Son, J. Kim and W.-S. Ahn, *Chemical Communications* **2008**, *44*, 6336.
- [46] D. W. Jung, D. A. Yang, J. Kim and W. S. Ahn, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 2883.
- [47] A. G. Márquez, A. Demessence, A. E. Platero-Prats, D. Heurtaux, P. Horcajada, C. Serre, J.-S. Chang, G. Férey, V. A. Peña-O'Shea, C. Boissière, D. Grosso and C. Sanchez, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2012**, *2012*, 5165-5174.
- [48] J.-S. Choi, W.-J. Son, J. Kim and W.-S. Ahn, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *116*, 727-731.
- [49] A. Pichon, A. Lazuen-Garay and S. L. James, *Crystal Engineering Communications* **2006**, *8*, 211-214.
- [50] C. Janiak and J. K. Vieth, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 2366-2388.
- [51] T. Rodenas, I. Luz, G. Prieto, B. Seoane, H. Miro, A. Corma, F. Kapteijn, F. X. Llabrés i Xamena and J. Gascon, *Nature Materials* **2014**, *14*, 48.



- [52] S. J. Yang, T. Kim, K. Lee, Y. S. Kim, J. Yoon and C. R. Park, *Carbon* **2014**, *71*, 294-302.
- [53] a) Z. Lin, D. S. Wragg, J. E. Warren and R. E. Morris, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 10334-10335; b) R. E. Morris, *Chemical Communications* **2009**, *0*, 2990-2998.
- [54] a) Z. Jian, W. Tao, C. Shumei, F. Pingyun and B. Xianhui, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 3486-3490; b) T. P. Vaid, S. P. Kelley and R. D. Rogers, *International Union of Crystallography Journal* **2017**, *4*, 380-392.
- [55] a) K. A. K. Barthelet, F. Millange, C. Serre, D. Riou and G. Férey, *Journal of Materials Chemistry* **2003**, *13*, 2208; b) T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn and M. Latroche, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 10223-10230.
- [56] X.-D. Do, V.-T. Hoang and S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *141*, 135-139.
- [57] Y. L. Liu, V. Kravtsov, R. Larsen and M. Eddaoudi, *Chemical Communications* **2006**, *14*, 1488-1490.
- [58] S. T. Bajpe, C. Kirschhock, A. Aerts, E. Breynaert, G. Absillis, T. N. Parac-Vogt, L. Giebler and J. A. Martens, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 3926-3932.
- [59] Q. Ling-Guang, X. Tao, L. Zong-Qun, W. Wei, W. Yun, J. Xia, T. Xing-You and Z. Li-De, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 9487-9491.
- [60] a) M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science* **2002**, *295*, 469-472; b) H. Deng, S. Grunder, K. E. Cordova, C. Valente, H. Furukawa, M. Hmadeh, F. Gándara, A. C. Whalley, Z. Liu, S. Asahina, H. Kazumori, M. O’Keeffe, O. Terasaki, J. F. Stoddart and O. M. Yaghi, *Science* **2012**, *336*, 1018-1023.
- [61] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*.
- [62] A. Cadiau, K. Adil, P. M. Bhatt, Y. Belmabkhout and M. Eddaoudi, *Science* **2016**, *353*, 137-140.
- [63] Y. Li, L.-J. Wang, H.-L. Fan, J. Shangguan, H. Wang and J. Mi, *Energy & Fuels* **2015**, *29*, 298-304.
- [64] B. V. Harbuzaru, A. Corma, F. Rey, J. L. Jordá, D. Ananias, L. D. Carlos and J. Rocha, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6476-6479.
- [65] H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 9147-9152.
- [66] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. Ö. Yazaydın and J. T. Hupp, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 15016-15021.
- [67] O. K. Farha, A. Özgür Yazaydın, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 944.

- [68] S. Ma, D. Sun, J. M. Simmons, C. D. Collier, D. Yuan and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1012-1016.
- [69] K. Susumu, K. Ryo and N. Shin-ichiro, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [70] M. D. Caroline, D. Julien and F. Gérard, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6290-6296.
- [71] a) Z. Wang and S. M. Cohen, *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1315-1329; b) K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 498-519; c) S. M. Cohen, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 970-1000.
- [72] a) J. D. Evans, J. C. Sumby and C. J. Doonan, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5933-5951; b) P. Deria, J. E. Mondloch, O. Karagiari, W. Bury, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chemical Society Reviews* **2014**, *43*, 5896-5912.
- [73] Z. Wang and S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 12368-12369.
- [74] J. S. Costa, P. Gamez, C. A. Black, O. Roubeau, S. J. T. Simon and J. Reedijk, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2008**, *10*, 1551-1554.
- [75] M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J. B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak and M. J. Rosseinsky, *Chemical Communications* **2008**, *0*, 2680-2682.
- [76] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi and M. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1578-1579.
- [77] a) K. Takehide, K. Tomoki, K. Masaki and F. Makoto, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 8030-8032; b) Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 296-306; c) S. J. Garibay, Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 7341-7349; d) E. Dugan, Z. Wang, Okamura, A. Medina and S. M. Cohen, *Chemical Communications* **2008**, *0*, 3366-3368; e) Z. Wang, K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 212-217.
- [78] A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 58-67.
- [79] J. Canivet, S. Aguado, C. Daniel and D. Farrusseng, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 675.
- [80] a) K. Takehide, I. Yasuhide, K. Masaki and F. Makoto, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 2375-2377; b) T. Gadzikwa, G. Lu, C. L. Stern, S. R. Wilson, J. T. Hupp and S. T. Nguyen, *Chemical Communications* **2008**, *0*, 5493-5495.
- [81] Y. Goto, H. Sato, S. Shinkai and K. Sada, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 14354-14355.
- [82] a) O. Karagiari, W. Bury, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Chemical Science* **2012**, *3*, 3256-3260; b) O. Karagiari, W. Bury, E. Tylianakis, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chemistry of Materials* **2013**, *25*, 3499-3503; c) O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant,

- O. K. Farha and J. T. Hupp, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18790-18796.
- [83] a) H. Fei and S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 2191-2194; b) H. Fei, J. Shin, Y. S. Meng, M. Adelhardt, J. Sutter, K. Meyer and S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4965-4973; c) G. Nickerl, I. Senkovska and S. Kaskel, *Chemical Communications* **2015**, *51*, 2280-2282.
- [84] H. D. Ho and S. M. Paik, *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 426-434.
- [85] M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather and S. M. Cohen, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 18082-18088.
- [86] C. H. Lau, R. Babaro and M. R. Hill, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 3634-3636.
- [87] J. B. DeCoste, T. J. Demasky, M. J. Katz, O. K. Farha and J. T. Hupp, *New Journal of Chemistry* **2015**, *39*, 2396-2399.
- [88] a) S. Takaishi, E. J. DeMarco, M. J. Pellin, O. K. Farha and J. T. Hupp, *Chemical Science* **2013**, *4*, 1509-1513; b) S. Pullen, H. Fei, A. Orthaber, S. M. Cohen and S. Ott, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 16997-17003.
- [89] S. Kim, K. W. Dawson, B. S. Gelfand, J. M. Taylor and G. K. H. Shimizu, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 963-966.
- [90] C. K. Brozek and M. Dincă, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 12886-12891.
- [91] H. Li, K. Wang, Y. Sun, C. T. Lollar, J. Li and H.-C. Zhou, *Materials Today* **2018**, *21*, 108-121.
- [92] P. García-García, M. Müller and A. Corma, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2979-3007.
- [93] a) R. Xin, X.-Y. Yu, W.-P. Gao, N. Wang, J.-J. Yang, X.-S. Qu and X. Zhang, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *35*, 38-41; b) W.-X. Xu, J. Li, R.-P. Liu, W.-X. Zhou, W.-Y. Ma and F.-X. Zhang, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *28*, 12-15.
- [94] W. Ming-Xue and Y. Ying-Wei, *Advanced Materials* **2017**, *29*, 1606134.
- [95] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala and S. B. Jonnalagadda, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *446*, 61-74.
- [96] C. A. Trickett, A. Helal, B. A. Al-Maythaly, Z. H. Yamani, K. E. Cordova and O. M. Yaghi, *Nature Reviews Materials* **2017**, *2*, 17045.
- [97] B. Chen, N. W. Ockwig, A. R. Millward, D. S. Contreras and O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie* **2005**, *117*, 4823-4827.
- [98] Y. Peng, V. Krungleviciute, I. Eryazici, J. T. Hupp, O. K. Farha and T. Yildirim, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11887-11894.
- [99] L. Pan, D. H. Olson, L. R. Ciemolonski, R. Heddy and J. Li, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 632-635.

- [100] M. Shengqian, W. Xi-Sen, Y. Daqiang and Z. Hong-Cai, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 4130-4133.
- [101] R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe and Y. Mita, *Nature* **2005**, *436*, 238.
- [102] A. H. Chughtai, N. Ahmad, H. A. Younus, A. Laypkov and F. Verpoort, *Chemical Society Reviews* **2015**, *44*, 6804-6849.
- [103] L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. Jacobs and D. D. V. Dirk, *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12*, 7353-7363.
- [104] F. Wu, L.-G. Qiu, F. Ke and X. Jiang, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *32*, 5-8.
- [105] K. Wolfgang, J. Fabian, M. Marek and B. Alfons, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *24*, 3552-3561.
- [106] A. Dhakshinamoorthy, M. Opanasenko, J. Cejka and H. García., *Catalysis Science and Technology* **2013**, *3*, 2509-2540.
- [107] a) J. Ren, M. Ledwaba, N. M. Musyoka, H. W. Langmi, M. Mathe, S. Liao and W. Pang, *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *349*, 169-197; b) J. Canivet, M. Vandichel and D. Farrusseng, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 4090-4099.
- [108] L. Mitchell, B. Gonzalez-Santiago, J. P. S. Mowat, M. E. Gunn, P. Williamson, N. Acerbi, M. L. Clarke and P. A. Wright, *Catalysis Science and Technology* **2013**, *3*, 606-617.
- [109] T.-H. Park, A. J. Hickman, K. Koh, S. Martin, A. G. Wong-Foy, M. S. Sanford and A. J. Matzger, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 20138-20141.
- [110] J. Hajek, B. Bueken, M. Waroquier, D. D. Vos and V. V. Speybroeck, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 2203-2210.
- [111] K. Leus, M. Vandichel, Y.-Y. Liu, I. Muylaert, J. Musschoot, S. Pyl, H. Vrielinck, F. Callens, G. B. Marin, C. Detavernier, P. V. Wiper, Y. Z. Khimyak, M. Waroquier, V. Van Speybroeck and P. Van Der Voort, *Journal of Catalysis* **2012**, *285*, 196-207.
- [112] a) I. Luz, F. X. Llabrés i Xamena and A. Corma, *Journal of Catalysis* **2010**, *276*, 134-140; b) A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. García., *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352*, 3022-3030; c) A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. García., *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, *352*, 711-717; d) I. Luz, F. X. Llabrés i Xamena and A. Corma, *Journal of Catalysis* **2012**, *285*, 285-291.
- [113] Z. Sun, G. Li, L. Liu and H.-o. Liu, *Catalysis Communications* **2012**, *27*, 200-205.
- [114] M. Hartmann and M. Fischer, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *164*, 38-43.
- [115] S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki, Y. Kinoshita and S. Kitagawa, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 2607-2614.

- [116] T. Yang, H. Cui, C. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 9053-9059.
- [117] Y. Luan, Y. Qi, H. Gao, R. S. Andriamitantsoa, N. Zheng and G. Wang, *Journal of Materials Chemistry* **2015**, 3, 17320-17331.
- [118] C. S. Hinde, W. R. Webb, B. K. J. Chew, H. R. Tan, W.-H. Zhang, T. S. A. Hor and R. Raja, *Chemical Communications* **2016**, 52, 6557-6560.
- [119] X. Li, X.-W. Wang and Y.-H. Zhang, *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, 11, 832-834.
- [120] K. Binnemans, *Chemical Reviews* **2009**, 109, 4283-4374.
- [121] F. Qian-Rong, Z. Guang-Shan, J. Zhao, J. Yan-Yan, Y. Jun-Wei, X. Ming, Y. Hua, W. Yue and Q. Shi-Lun, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, 46, 6638-6642.
- [122] a) P. Kumar, L. M. Bharadwaj, A. K. Paul and A. Deep, *Inorganic Chemistry Communications* **2014**, 43, 114-117; b) S. S. Nagarkar, B. Joarder, A. K. Chaudhari, S. Mukherjee and S. K. Ghosh, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 2881-2885; c) W.-G. Lu, L. Jiang, X.-L. Feng and T.-B. Lu, *Inorganic Chemistry* **2009**, 48, 6997-6999.
- [123] P. Kumar, A. Deep and K.-H. Kim, *Trends in Analytical Chemistry* **2015**, 73, 39-53.
- [124] H. Yamagiwa, S. Sato, T. Fukawa, T. Ikehara, R. Maeda, T. Mihara and M. Kimura, *Scientific Reports* **2014**, 4, 6247.



# *Capítulo 2*

## *Objetivos*

---





A lo largo de la introducción se ha destacado la posibilidad de emplear diferentes unidades estructurales orgánicas e inorgánicas, las cuales a través de un proceso de auto-ensamblado pueden generar estructuras metal-orgánicas específicas con distintas propiedades y niveles de estructuración. Como se ha detallado, en la bibliografía se han descrito un gran número de esta clase de materiales híbridos debido a la posibilidad de emplear una gran variedad de unidades inorgánicas y ligandos orgánicos en el proceso de síntesis. Además, aprovechando la versatilidad y reactividad de ciertas unidades orgánicas, se puede modificar e introducir nuevas funcionalidades en la estructura metal-orgánica a través de diferentes tratamientos post-síntesis. Por todo ello, a lo largo de esta Tesis, se pretende preparar nuevas familias de materiales metal-orgánicos a través de procesos de síntesis solvotermales, empleando diferentes tipos de precursores inorgánicos y espaciadores orgánicos no utilizados hasta el momento. Igualmente, se llevará a cabo la modificación post-síntesis en algunos de los materiales obtenidos para poder incorporar nuevas funcionalidades a la red híbrida. De esta forma, se podrían generar materiales metal-orgánicos con propiedades específicas. Por todo ello, los objetivos generales de la presente Tesis son los siguientes:

- Desarrollo de nuevas familias de materiales metal-orgánicos, basados en nodos de aluminios como unidad inorgánica y en espaciadores orgánicos monodentados específicos que presentan una cadena alifática en su composición. De esta forma, se pretende generar unidades unidimensionales de estructura, las cuales a través del empleo de diferentes metodologías de síntesis basadas en el uso de disolventes de distinta naturaleza y polaridad, podrían ensamblarse con diferentes niveles de estructuración en la red híbrida finalmente obtenida.
- Preparación de nuevos materiales metal-orgánicos a través del uso del mismo precursor inorgánico de aluminio y empleando diferentes espaciadores orgánicos monodentados con grupos funcionales en su composición. Además, se pretende emplear dichos materiales como matriz para soportar nanopartículas metálicas y, a través de tratamientos post-síntesis, modificar ciertos grupos funcionales, pudiéndose obtener materiales metal-orgánicos con diferentes centros activos estabilizados en su estructura.
- Generación de nuevos materiales metal-orgánicos basados en espaciadores orgánicos monodentados con cadenas alifáticas en su composición y en el uso

de precursores inorgánicos de diferentes elementos metálicos (diferentes del aluminio) para obtener distintas unidades unidimensionales que se ensamblarían para generar materiales metal-orgánicos con diferentes propiedades.

- Empleo de los materiales metal-orgánicos obtenidos como catalizadores heterogéneos en diferentes procesos catalíticos de interés industrial analizando su reactividad, así como, su capacidad para la liberación controlada de compuestos orgánicos volátiles.

# *Capítulo 3*

*Materiales Híbridos Metal-Orgánicos  
Estructurados a partir de Nodos  
Metálicos de Aluminio y Espaciadores  
Orgánicos Monodentados*

---



### 3.1 Introducción

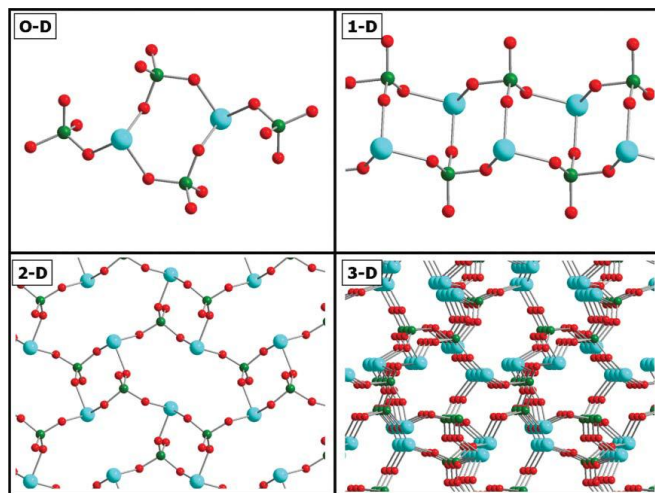
Las características de los monómeros que actúan como unidades estructurales, así como su capacidad para conectar entre sí de diferentes nodos inorgánicos y su disposición espacial, determinan el tipo de orden, regularidad y estructuración de los materiales finalmente obtenidos. Es por ello que teniendo en cuenta los objetivos planteados en la presente Tesis, el estudio de la organización y morfología de los materiales híbridos metal-orgánicos obtenidos a partir de espaciadores orgánicos monodentados es de especial relevancia.

#### 3.1.1 Estructuración en materiales inorgánicos, orgánicos e híbridos orgánicos-inorgánicos

##### Materiales inorgánicos

Existe un amplio grupo de materiales puramente inorgánicos basados en diferentes tipos de estructuración en función del ensamblaje que ocurre entre sus unidades de construcción, obteniéndose cadenas lineales, láminas bidimensionales o, incluso, redes tridimensionales. Un ejemplo de lo anteriormente mencionado son los silicatos y aluminosilicatos, algunos naturales, clasificados por Pauling hace 70 años, que constituyen uno de los grupos más numerosos de materiales inorgánicos estructurados. De hecho, su morfología puede abarcar desde una estructuración 0D (como en silicatos simples), a estar formados por cadenas lineales de silicatos unidimensionales (piroxenos), pasando por la conexión de láminas bidimensionales (micas y arcillas), pudiéndose obtener finalmente hasta estructuras tridimensionales (cuarzo). Las zeolitas representan una sub-familia de aluminosilicatos particularmente interesante ya que exhiben nanoporosidad que puede ser de gran utilidad en un amplio rango de aplicaciones, como catálisis, adsorción o separación<sup>[1]</sup>.

Más recientemente, son de relevancia un grupo amplio de familias inorgánicas, basadas en fosfatos que pueden formar estructuras con diferentes dimensiones en el espacio, siendo un ejemplo el caso de los fosfatos de aluminio o estaño (II) (Figura 3.1), zinc, etc<sup>[2]</sup>.



**Figura 3.1.** Representación esquemática de cuatro estructuras diferentes de fosfatos de estaño, conteniendo cada una la misma unidad de ensamblaje,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_4$ , con estructuras 0D, 1D, 2D y 3D. El estaño está representado por las esferas azules, el fósforo por las verdes y el oxígeno por las rojas<sup>[3]</sup>.

## Materiales orgánicos

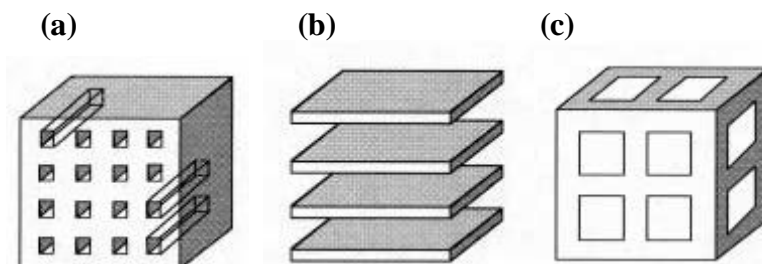
Por el contrario, en el grupo de los sólidos puramente orgánicos, la diversidad estructural es más limitada. La gran mayoría son moléculas orgánicas discretas y aisladas (0D), existiendo también matrices lineales unidimensionales como pueden ser sistemas poliméricos (como las poliolefinas), bloques copoliméricos o proteínas. Hay que resaltar en este grupo los materiales orgánicos covalentes (*COFs*, *Covalent Organic Frameworks*) que pueden formar redes bi y tri dimensionales. Este tipo de materiales se basan en unidades de construcción orgánicas rígidas y estables. De esta manera, se consigue obtener materiales rígidos y ordenados, presentando una alta porosidad y una elevada accesibilidad<sup>[4]</sup>. El primer ejemplo de este tipo de materiales puramente orgánicos se obtuvo a partir de la condensación del ácido fenil diborónico con el monómero hexahidroxitrifenileno<sup>[5]</sup>. Además, dentro de este importante grupo de materiales orgánicos, se encuentran las Estructuras Aromáticas Porosas denominadas PAFs (*Porous Aromatic Frameworks*), las cuales presentan como principal característica el estar construidas exclusivamente a partir de unidades de construcción aromáticas, siendo el denominado PAF-1 una de las estructuras conocidas más robustas<sup>[6]</sup>.

## Materiales híbridos orgánicos-inorgánicos

Debido a las particulares características que pueden presentar los precursores inorgánicos y orgánicos, estudiadas en el Capítulo 1, es de gran relevancia examinar la diversidad estructural de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos<sup>[7]</sup>. Entre estos materiales, como ya se ha comentado previamente en el Capítulo 1, se pueden destacar los materiales híbridos organosilíceos (formados principalmente a partir de monosilanos y disilanos) y los sólidos metal-orgánicos (*MOFs*, *Metal Organic Frameworks*), constituidos por bloques inorgánicos y espaciadores orgánicos que se ensamblan de manera ordenada. A lo largo de la presente introducción nos centraremos en esta última clase de materiales, como hemos indicado en los objetivos generales de la presente Tesis (Capítulo 2).

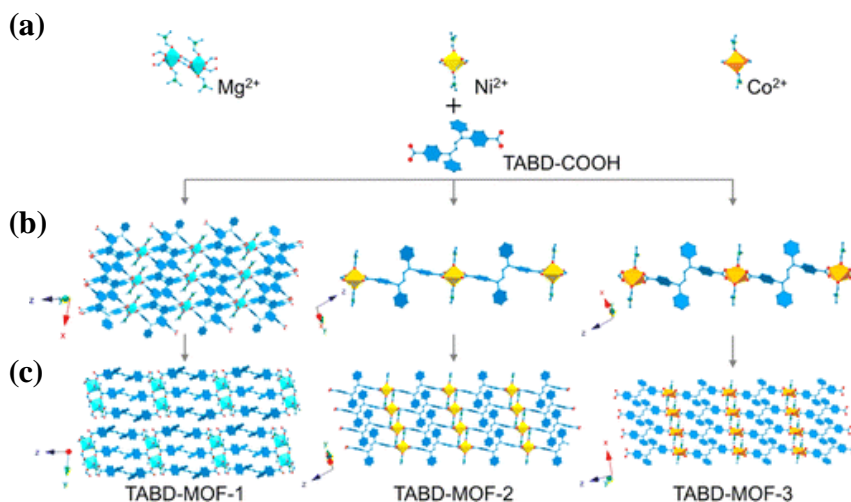
### 3.1.2 Materiales metal-orgánicos (MOFs)

Los MOFs son una clase de materiales metal-orgánicos porosos y cristalinos que pueden estructurarse en el espacio de diferentes maneras, presentando una determinada topología en función de múltiples factores, tal y como se describirá durante el presente capítulo. Estas estructuraciones pueden ser 1D, 2D al estar constituidas por láminas en las que se puede controlar la distancia entre ellas en función del espaciador orgánico que forme parte de dicha red estructural, y 3D al formarse estructuras con elevada porosidad y alta estabilidad debido a la coordinación que se establece en las tres direcciones del espacio<sup>[8]</sup>.



**Figura 3.2** Clases de estructuras porosas basadas en su dimensión espacial: (a) canales 1D, (b) láminas 2D y (c) canales 3D<sup>[9]</sup>.

Particularmente, en el caso de MOFs 1D<sup>[10]</sup> y 2D<sup>[11]</sup>, Guo y col.<sup>[12]</sup> describieron la preparación de tres materiales diferentes en función del tipo de unidades inorgánicas de construcción formadas durante el proceso de síntesis, obteniéndose materiales 2D basados en láminas en el caso del magnesio y en unidades 1D cuando se emplean precursores de níquel y cobalto (Figura 3.3).



**Figura 3.3.** Representación esquemática de: (a) unidades inorgánicas de construcción, (b) unidades 2D y 1D obtenidas y (c) estructuras finalmente ensambladas. Donde los átomos de carbono están representados en azul, oxígeno en rojo, nitrógeno en verde, magnesio en azul cielo, níquel en amarillo y cobalto en naranja<sup>[12]</sup>.

No obstante, la gran mayoría de MOFs obtenidos presentan una estructuración 3D, destacando entre ellos, por su elevada estabilidad y uso en diferentes aplicaciones, el HKUST-1(*Hong Kong University of Science and Technology*)<sup>[13]</sup>, MIL-53(Al,Cr,Fe) (*Materials Institute Lavoisier*)<sup>[14]</sup>, MIL-101(Cr)<sup>[15]</sup>, MOF-5<sup>[16]</sup> etc, los cuales se pueden obtener con una gran variedad de elementos metálicos como unidades inorgánicas tales como cobre, aluminio, cromo, hierro, zinc... y con diferentes ligandos orgánicos, siendo los más empleados el ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) y el ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC).

La diversidad de niveles de estructuración alcanzados en la síntesis de esta clase de materiales híbridos metal-orgánicos, depende tanto de las características

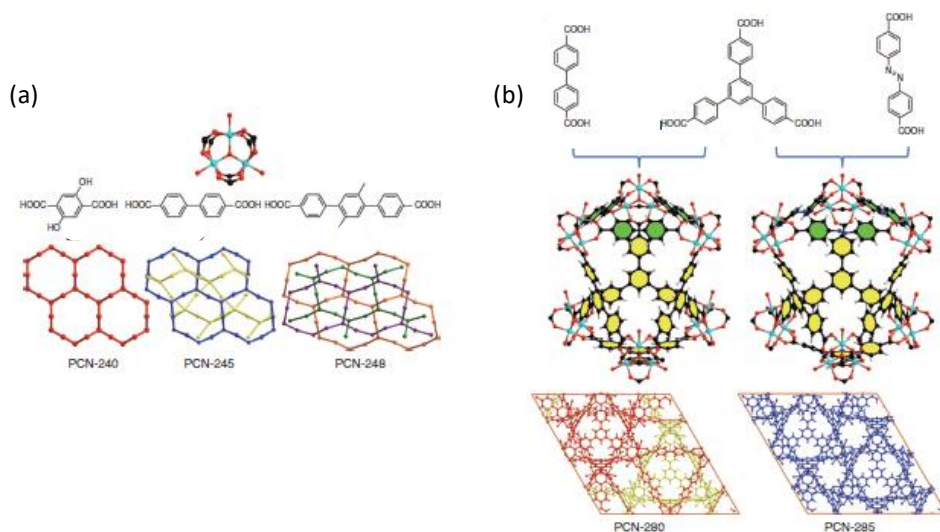


de las unidades de construcción empleadas como de los diferentes parámetros de síntesis.

## Factores determinantes sobre el nivel de estructuración de los materiales tipo MOF

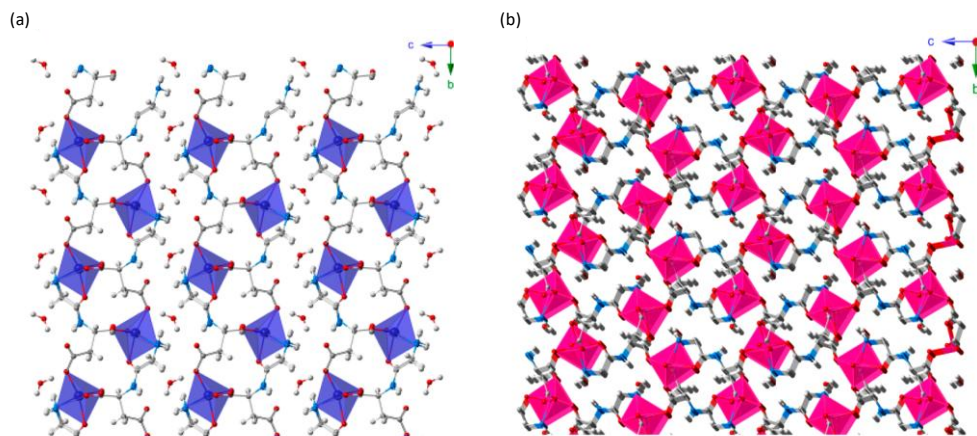
- **Efecto de la geometría del ligando**

Es relevante destacar la importancia de la geometría del espaciador orgánico en la estructuración y morfología del material final. Uno de los ejemplos más significativos ha sido desarrollado recientemente al emplear hierro como nodo metálico y usar una gran variedad de espaciadores orgánicos. Por ejemplo, en este caso se obtuvieron tres clases diferentes de materiales metal-orgánicos, PCN-240, PCN-245 y PCN-248 (PCN, *Porous Coordination Network*), al variar la longitud y los grupos funcionales adicionales del ligando orgánico empleado (Figura 3.4a). Además, se sintetizaron materiales más voluminosos, al emplear otra clase de espaciadores orgánicos (Figura 3.4b)<sup>[17]</sup>, observándose cómo al modificar las características del ligando empleado se puede modificar la estructuración del material final obtenido.



**Figura 3.4.** Estructuras de los materiales metal-orgánicos: (a) PCN-240, PCN-245 y PCN-248 y (b) PCN-280 y PCN-285<sup>[17]</sup>.

Otro aspecto importante a considerar en la geometría de los ligandos está relacionado con la quiralidad de los mismos<sup>[18]</sup>. En los últimos años, existe un gran interés en la formación de materiales híbridos quirales con objeto de ser usados como catalizadores enantioméricamente selectivos. En el caso de este tipo de materiales híbridos metal-orgánicos, donde no es extraño usar procesos de síntesis en condiciones suaves, se puede llegar a conseguir la formación de una estructura híbrida quiral sin racemización y con una morfología específica. En esta línea se han publicado estudios donde se han conseguido preparar MOFs quirales usando aminoácidos como ligandos o espaciadores orgánicos. Un ejemplo representativo consistió en la preparación de materiales metal-orgánicos con una estructuración 3D empleándose el glicil-aspartato (Gly-Asp) como espaciador orgánico junto con unidades inorgánicas de cobalto o zinc (Figura 3.5)<sup>[19]</sup>.

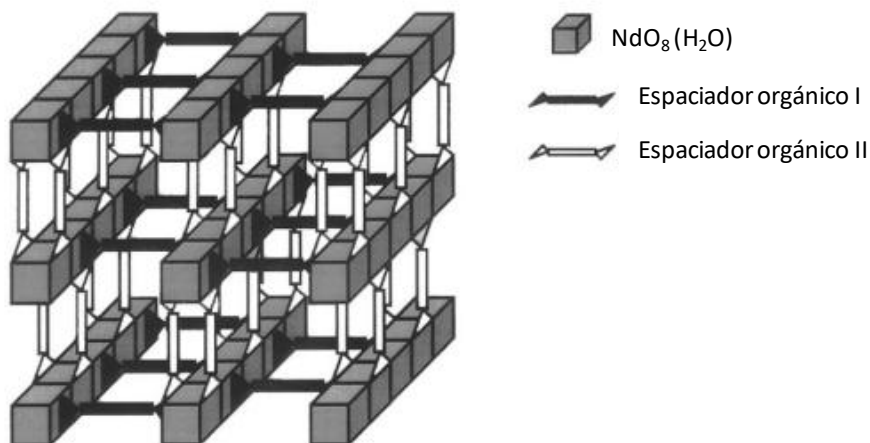


**Figura 3.5.** Representación de las estructuras metal-orgánicas: (a)  $[\text{Zn}(\text{Gly-Asp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y (b)  $[\text{Co}(\text{Gly-Asp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Las esferas azul fuerte representan los átomos de zinc, violetas cobalto, rojas oxígeno, grises carbono, azules nitrógeno y blancas hidrógeno<sup>[19c]</sup>.

- **Influencia de las propiedades del ion metálico presentes en los nodos inorgánicos**

Existen varios factores importantes a la hora de determinar qué papel juega el clúster o nodo metálico para formar una estructura tipo MOF determinada. Uno de los factores más importantes es el número de coordinación y la geometría de los iones metálicos, presentes en el poliedro inorgánico que constituye la estructura del MOF. Los iones metálicos divalentes y trivalentes incluida la primera fila de los metales de transición de la tabla periódica, como son por ejemplo  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,

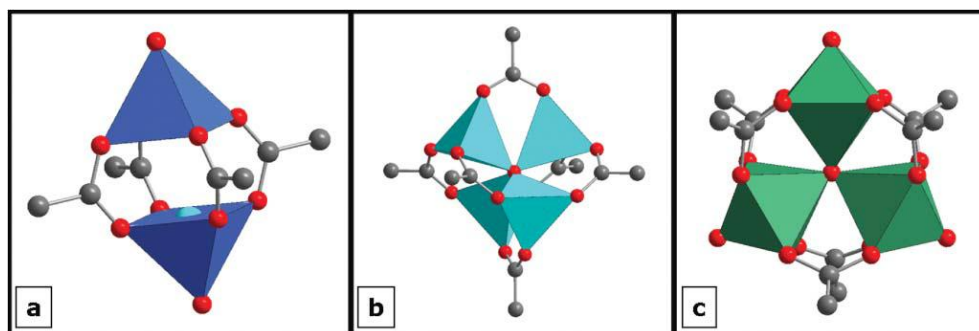
$\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  entre otros, tienen unas preferencias de coordinación que suelen depender del medio de síntesis que rodea al ligando. Por ejemplo,  $\text{Mn}^{2+}$  tiene una coordinación típicamente octaédrica a través del oxígeno, mientras que el  $\text{Co}^{2+}$  es más versátil pudiendo organizarse con una geometría tetraédrica, octaédrica o estar pentacoordinado. Sin embargo, es un caso completamente diferente cuando se consideran poliedros que contienen iones de tierras raras, estando en este caso más favorecidos números de coordinación mayores, desde 6 hasta 9. Un ejemplo característico de esta última tipología de materiales es el sintetizado usando precursores de neodimio como fuente inorgánica y una mezcla de ligandos orgánicos formada por ácido glutárico y 1,3-diaminopropano. En este caso se obtuvo una estructura 3D donde cada espaciador orgánico tiene un papel estructural en cada una de las direcciones del espacio (Figura 3.6)<sup>[20]</sup>.



**Figura 3.6.** Representación estructural del material metal-orgánico basado en la combinación de unidades inorgánicas de neodimio ( $\text{NdO}_8(\text{H}_2\text{O})$ ), con ácido glutárico y 1,3-diaminopropano como ligandos orgánicos<sup>[20]</sup>.

Un segundo factor determinante radica en que ciertos nodos metálicos poseen una forma poliédrica bien definida y robusta que se repiten en muchos materiales híbridos tipo MOF, con independencia del medio presente en el proceso de síntesis. Es el caso del  $\text{Cu}^{2+}$ , el cual es conocido por formar en la mayoría de ocasiones nodos o clústeres estructurales específicos denominados "*paddle wheel*", como ocurre cuando el acetato de cobre es usado como reactivo de partida. Algunos ejemplos fueron descritos por Williams y col.<sup>[13]</sup>, como es el caso del

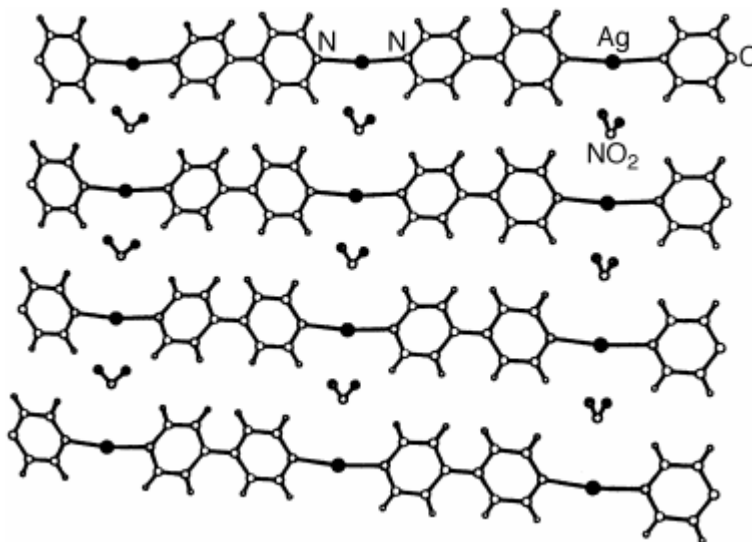
MOF 3-D Cu-trimesato y de la mezcla 1D y 2D obtenida con el material adípico. De la misma manera, Yaghi y O’Keeffe han utilizado el clúster  $\text{Zn}_4\text{O}$ , obtenido a partir del acetato de zinc,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6$ , como nodo inorgánico primario presente en un elevado número de MOFs de zinc, empleando ligandos con grupos dicarboxílicos terminales<sup>[21]</sup>. Un tercer ejemplo es el caso del clúster  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{CrO}_6$ , que se combina con el ligando ácido tereftálico para obtener un tipo característico de celda unidad que aparece en el MIL-101 y en otros materiales relacionados (Figura 3.7)<sup>[22]</sup>.



**Figura 3.7.** Unidades inorgánicas clásicas presentes en los materiales tipo MOF: (a)  $\text{CuO}_5$ , (b)  $\text{ZnO}_4$  y (c)  $\text{CrO}_6$ . Las esferas grises representan al carbono y las rojas al oxígeno; Los poliedros de  $\text{CuO}_5$ ,  $\text{ZnO}_4$  y  $\text{CrO}_6$  se muestran en color azul oscuro, azul claro y verde, respectivamente<sup>[3]</sup>.

El tercer aspecto a tener en cuenta está relacionado con la estabilidad cinética de los nodos metálicos. La mayoría de los complejos hidratados de coordinación formados por metales  $\text{M}^{2+}$  y  $\text{M}^{3+}$  muestran un intercambio rápido de los ligandos con velocidades en el rango de  $10^3$  hasta  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , pero existe un reducido grupo de iones metálicos que poseen velocidades extremadamente más lentas.  $\text{Cr}^{3+}$  es el más común de estos últimos con velocidades de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , siendo ocho órdenes de magnitud más lento que el apreciado con el  $\text{Fe}^{3+}$ . Esta diferencia es debida a la estabilización del ligando debido a los orbitales  $d^3$  presentes en el ion  $\text{Cr}^{3+}$ , siendo este hecho también responsable de su coordinación preferentemente octaédrica. Gracias a esta característica del ion  $\text{Cr}^{3+}$  se pueden formar estructuras híbridas estables, como ha demostrado el grupo de Férey con la obtención del MIL-101 y sus derivados<sup>[22a]</sup>.

El último aspecto a tener en cuenta se relaciona con los clústeres basados en iones metálicos con orbitales  $d^{10}$ , los cuales forman complejos lineales, por ejemplo aquellos basados en  $\text{Ag}^+$ . Al igual que ocurre con ciertos tipos de ligandos,



## Influencia de los parámetros de síntesis para la obtención de materiales metal-orgánicos

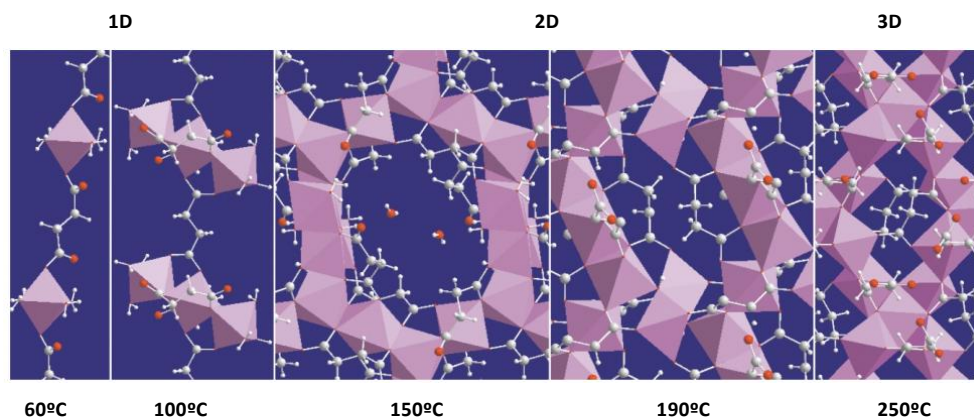
Los principales parámetros de síntesis de los procesos solvotermales que permiten la obtención de materiales tipo MOF son los siguientes:

- **Temperatura**

Durante la síntesis de materiales metal-orgánicos, la coordinación de las especies metálicas, el efecto de la nucleación y/o la forma poliédrica de los nodos inorgánicos depende fuertemente de la temperatura utilizada durante el proceso de síntesis. Considerando los demás parámetros como fijos, al incrementar la temperatura se favorece la condensación de los poliedros metálicos que contienen

los clústeres formados en las primeras etapas del proceso de cristalización (incrementándose la nucleación) para posteriormente ir ensamblándose para formar bien cadenas inorgánicas unidimensionales o bien láminas inorgánicas bidimensionales.

Uno de los primeros ejemplos en los que se demostró la influencia de la temperatura en la estructuración de los materiales metal-orgánicos, se evidenció a través de una serie de experimentos donde el hidróxido de cobalto (II) se hizo reaccionar con el ácido succínico, en una proporción molar 1:1 a cinco temperaturas diferentes de síntesis entre 60 y 250 °C<sup>[24]</sup>. En este caso se obtuvieron cinco fases diferentes con cambios sustanciales en su estructura y composición. En particular, las fases obtenidas eran más densas y menos hidratadas al incrementar la temperatura, transformándose desde una fase hidratada 1D a baja temperatura, a una fase 2D a temperaturas intermedias, alcanzándose finalmente una fase 3D a 250°C (Figura 3.9). Todo esto demuestra que la formación de esta clase de materiales está fuertemente influenciada por factores termodinámicos.

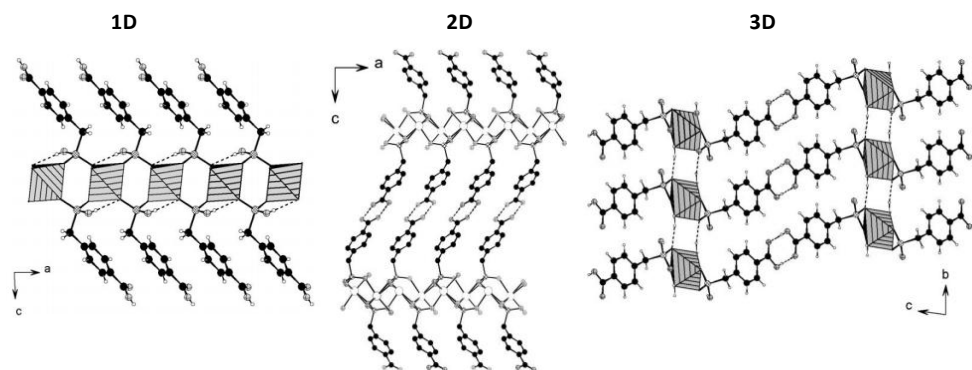


**Figura 3.9.** Representación estructural para los cinco materiales metal-orgánicos obtenidos basados en cobalto como nodo metálico y ácido succínico como espaciador orgánico<sup>[24]</sup>.

### ○ pH

Otro factor que tiene gran influencia en la estructuración de los materiales metal-orgánicos es el pH del medio de síntesis, quedando este efecto en evidencia en el trabajo de Stock and Bein en el que sales de manganeso reaccionan con el ácido fosfonocarboxílico<sup>[25]</sup>. En este caso, a valores bajos de pH, solo uno de los

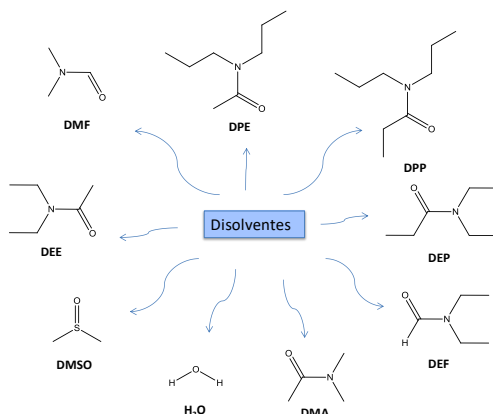
oxígenos del grupo fosfonato es desprotonado y el sistema se limita a formar materiales metal-orgánicos unidimensionales. Cuando se incrementa los valores de pH, el segundo protón del grupo fosfonato es liberado y se forman polímeros de coordinación bidimensionales. A valores de pH, todavía más altos, los grupos carboxílicos llegan a ser desprotonados por completo y la dimensionalidad del sólido aumenta, obteniéndose materiales metal-orgánicos tridimensionales (Figura 3.10).



**Figura 3.10.** Representación de los diferentes niveles de estructuración para los material metal-orgánicos obtenidos a diferentes pH en presencia de sales de manganeso y ácido fosfonocarboxílico<sup>[25]</sup>.

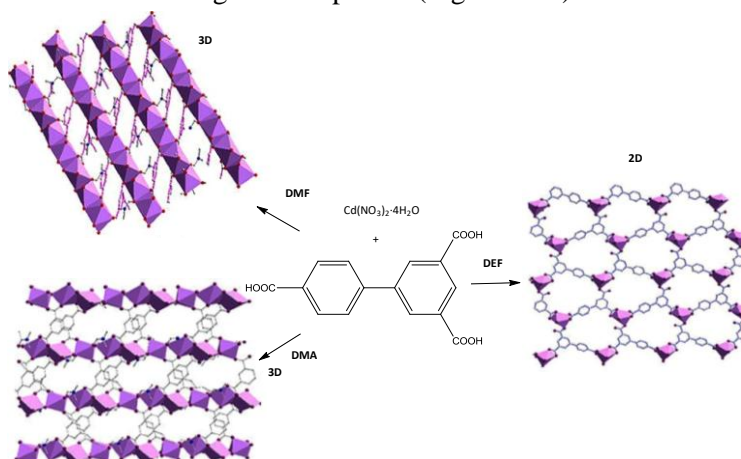
### ○ Naturaleza del disolvente

La naturaleza del disolvente (Figura 3.11) es un parámetro importante en la síntesis de materiales híbridos a través de un proceso solvotermal, especialmente cuando puede ser problemático encontrar un disolvente con la polaridad adecuada para que interaccionen los precursores inorgánicos y orgánicos. Los disolventes empleados en el proceso de ensamblamiento pueden actuar coordinándose con los nodos metálicos o quedar retenido como molécula huésped en la estructura final. Aunque muchos de ellos no se incorporan en la red estructural, pueden actuar como agente director de estructura o como medio para permitir el crecimiento de los cristales, ya que puede ayudar a controlar la desprotonación de los espaciadores orgánicos empleados.



**Figura 3.11.** Diferentes disolventes empleados en la síntesis de materiales metal-orgánicos a través de procesos solvotermales.

Un ejemplo representativo de la influencia del disolvente en la formación del material final fue el sintetizado por Li y col., en el que se estudió la formación de tres clases diferentes de materiales metal-orgánicos en función del disolvente empleado durante el proceso solvotermal<sup>[26]</sup>. Específicamente, se obtuvieron dos materiales con estructuración 3D cuando se emplearon la dimetilformamida (DMF) y la dimetilacetamida (DMA), ambas coordinándose directamente con el nodo metálico. Sin embargo, cuando se empleó la dietilformamida (DEF) se generó un material metal-orgánico con una estructuración bidimensional, no coordinándose en este caso a la unidad inorgánica empleada (Figura 3.12).

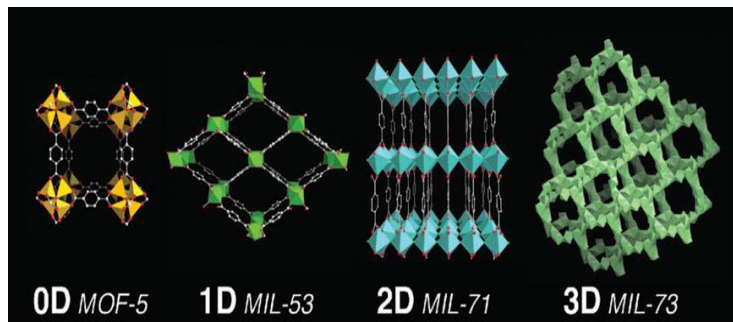


**Figura 3.12.** Representación estructural de los tres materiales metal-orgánicos obtenidos al variar el disolvente empleado durante el proceso solvotermal<sup>[26]</sup>.



Una estrategia muy interesante ha consistido en el uso de medios de síntesis bifásicos al usar una mezcla de disolventes inmiscibles, consiguiendo que los materiales metal-orgánicos cristalicen en la interfase<sup>[27]</sup>. Es el caso del material obtenido al emplear una disolución acuosa de acetato de cobre y una disolución del ácido adípico en ciclohexanol, favoreciéndose la formación de una interfase en la que cristaliza la estructura metal-orgánica final. Todo ello confirma que es posible obtener un determinado nivel de estructuración en los sólidos metal-orgánicos, dependiendo de la naturaleza del disolvente empleado en el proceso solvotermal.

Por lo tanto, como se ha descrito a lo largo de este apartado, se puede modificar progresivamente la forma y el tipo de interacción de las unidades estructurales iniciales hasta alcanzar una topología y un nivel de estructuración determinado en función de las condiciones de síntesis utilizadas, pasando por la obtención de redes metal-orgánicas 0D hasta alcanzar incluso estructuras 3D. En la Figura 3.13 se muestran diferentes ejemplos de MOFs con distintos niveles de estructuración en función del modo de ensamblaje de las unidades de estructura, las cuales forman diferentes tipos de sub-dominios que conforman su entramado y determinan sus propiedades finales.



**Figura 3.13.** Ejemplos de MOFs con diferentes niveles de estructuración de sus sub-unidades: MOF-5, MIL-53, MIL-71 y MIL-73<sup>[28]</sup>.

### 3.1.3 Materiales metal-orgánicos basados en aluminio

Una vez conocidas las principales características estructurales de los materiales metal-orgánicos, se procede a describir las principales familias de los mismos basados en nodos metálicos de aluminio, debido a su relevancia durante los últimos años dentro de los materiales MOFs y a su importancia en la presente Tesis.

Los MOFs que contienen metales ligeros y medioambientalmente benignos han atraído la atención de investigadores tanto de la industria como de la academia ya que son materiales prometedores en diferentes campos de aplicación, especialmente para el almacenamiento de gases. El aluminio es un elemento relevante para la síntesis de MOFs por el hecho de que conduce a la formación de materiales porosos altamente estables que, además, pueden ser obtenidos en presencia de agua como disolvente del proceso solvotermal<sup>[29]</sup>. Las potenciales aplicaciones de los MOFs basados en aluminio están bien fundamentadas en numerosas patentes<sup>[30]</sup> principalmente emitidas por los pioneros de este campo, BASF, y los grupos de investigación liderados por Férey y Loiseau.

Debido a la afinidad de los iones de  $\text{Al}^{3+}$  con el oxígeno, todos los Al-MOFs conocidos contienen enlaces Al-O. Al contrario de lo que sucede en la gran mayoría de las zeolitas microporosas donde el aluminio está en la estructura en posición tetraédrica, en los Al-MOFs solo se ha encontrado coordinado octaédricamente. La mayoría de los Al-MOFs descritos están basados en ligandos policarboxílicos aunque existen algunos ejemplos de fosfonatos de aluminio porosos.<sup>[31]</sup> La estabilidad y el limitado número de MOFs basados en aluminio se deben principalmente: a la alta carga del ion metálico (+3) y su bajo radio iónico ( $r(\text{CN}=6)$ : 0.675 Å). Por lo tanto, la disolución de estos MOFs en agua está, a menudo, cinéticamente impedida y al mismo tiempo se obtienen casi exclusivamente como productos microcristalinos. Este último hecho impide su elucidación estructural y la determinación de sus propiedades estructurales. La preparación de Al-MOFs a pequeña escala se ha estudiado en un amplio rango de temperaturas que oscila desde la temperatura ambiente hasta los 220°C, usándose para ello calentamiento convencional, por microondas (MW) y por métodos electroquímicos<sup>[32]</sup>.

Debido a sus atractivas propiedades, algunos de los Al-MOFs se han sintetizado a gran escala como pueden ser el ejemplo del MIL-53 (Al) (Basolite A100) y el aluminio fumarate (Basolite A520)<sup>[29b]</sup>. La mayoría de los materiales metal-orgánicos basados en aluminio han sido descritos por los grupos de la Universidad de Versailles (Francia) (materiales tipo *MIL*, *Materials Institute Lavoisier*) y de la Universidad Christian-Albrechts (Alemania) (materiales tipo *CAU*, *Christian Albrechts University*) durante la última década. Cabe destacar que en los últimos cinco años, el interés por usar aluminio como ion metálico en MOFs

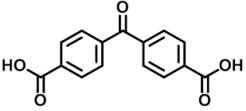
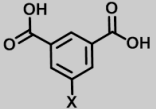
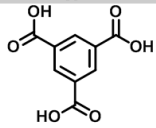
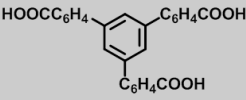
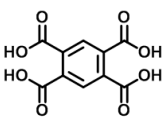
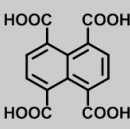
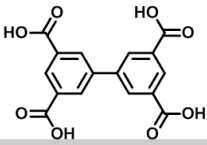
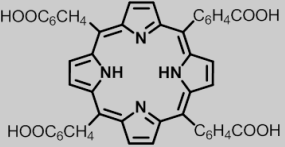
ha ido creciendo, por lo que se han descrito nuevos materiales sintetizados también por otros grupos de investigación.

Uno de los aspectos a destacar es que, hasta ahora, relativamente pocos espaciadores orgánicos han sido utilizados para conseguir estructuras cristalinas basadas en clústeres de aluminio (Tabla 3.1), formando en su mayoría estructuras 3D excepto el MOF denominado CAU-15. El ácido tereftálico y sus derivados han producido una gran variedad de estructuras Al-MOFs, demostrando los estudios que el disolvente juega un papel crucial en la construcción de la unidad inorgánica del material final. Por todo ello, el trabajo realizado en el presente capítulo abre un campo interesante a la hora de poder emplear espaciadores orgánicos totalmente diferentes a los clásicos bidentados, generándose nuevas estructuras que, además, se ven fuertemente influenciadas por la naturaleza del disolvente, consiguiéndose varios tipos de organizaciones estructurales dependientes de estos factores.

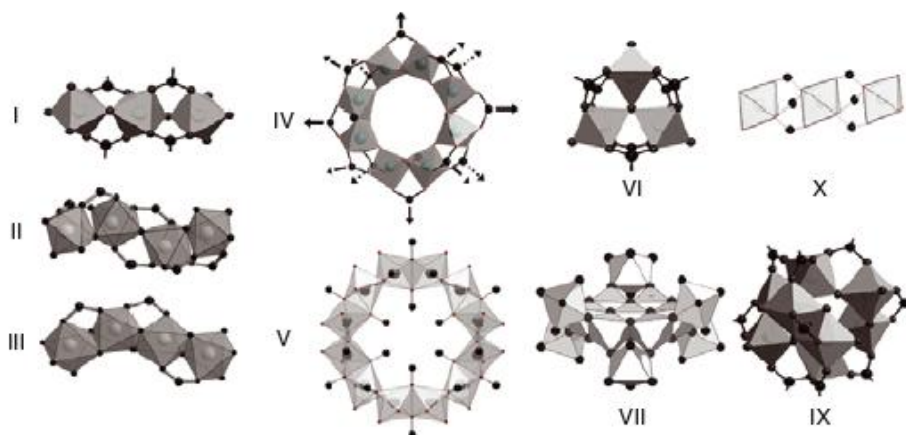
En la Tabla 3.1 se describen varios aspectos relacionados con los Al-MOFs, tales como su denominación y el método empleado para su determinación estructural, su fórmula (incluidos los grupos funcionales incorporados en el ligando y las abreviaturas usadas en su composición), la fórmula estructural del ligando, la unidad de construcción inorgánica observada en su estructura y los disolventes empleados durante su síntesis. Estas unidades estructurales son mostradas en la Figura 3.14.

**Tabla 3.1.** Principales Al-MOFs sintetizados directamente, con y sin funcionalización, y las moléculas orgánicas empleadas como ligandos estructurales<sup>[33]</sup>.

Nombre y método de la determinación estructural	Fórmula química del MOF, abreviatura de los ligandos y grupos funcionales incorporados	Fórmula estructural del ligando	Unidad de construcción inorgánica y disolvente usado
MIL-53-X/Y (PDC, PD)	[Al(OH)(BDC-X/Y)] H <sub>2</sub> BDC-X/Y X/Y: H, CH <sub>3</sub> , F, Cl, Br, NH <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , OH, SH, COOH		I, W, D, W/D
Basolite-520 (PDC)	[Al(OH)(O <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> )]		I, W
CAU-13 (PD)	[Al(OH)(trans-1,4-CDC)] trans-1,4-H <sub>2</sub> CDC		I, W/D
Al-PCP (PD)	[Al(OH)(1,4-NDC)] 1,4-H <sub>2</sub> NDC		I, W
MIL-69 (PD) DUT-4 (PD) CAU-3-NDC (PD)	[Al(OH)(2,6-NDC)] [Al(OH)(2,6-NDC)] [Al(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (2,6-NDC)] 2,6-H <sub>2</sub> NDC		I, W I, D V, M
DUT-5(PD)	[Al(OH)(2,6-BPDC)] 4,4'-H <sub>2</sub> BPDC		I, D
MOF-253 (PDC)	[Al(OH)(2,6-BPyDC)] 4,4'-H <sub>2</sub> BPyDC		I, D
CYCU-3 (PD)	[Al(OH)(4,4'-SDC)] 4,4'-H <sub>2</sub> SDC		I, D
MIL-130 (PDC)	[Al(OH)(4,4'-ADC)] 4,4'-H <sub>2</sub> ADC		I, D
CAU-1 (PD, PDC)	[Al <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (BDC-X) <sub>3</sub> ] H <sub>2</sub> BDC-X X/Y: H, NH <sub>2</sub> , NHCH <sub>3</sub> , NHCHO, OH, SH		IV, M
CAU-3 (PD)	[Al <sub>2</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (BDC-X)] H <sub>2</sub> BDC-X X: H, NH <sub>2</sub>		V, M
MIL-101-NH <sub>2</sub> (PDC) CAU-6 (PDC)	[Al <sub>3</sub> O(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> (OH)(BDC-NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] [Al <sub>12</sub> (OH) <sub>22</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> (BDC-NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>6</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH) <sub>6</sub> ] 1,4-H <sub>2</sub> BDC-NH <sub>2</sub>		VI, D VII, IP
CAU-15 (PD)	[Al <sub>2</sub> (OH) <sub>4</sub> (1,2-BDC)] 1,2-H <sub>2</sub> BDC		III, W/D

CAU-8 (SD)	$[\text{Al}(\text{OH})(4,4'\text{-BPhDC})]$ 4,4'-H <sub>2</sub> BPhDC		I, W/D
CAU-10-X (PD, PCD)	$[\text{Al}(\text{OH})(1,3\text{-BDC-X})]$ 1,3-H <sub>2</sub> BDC-X X: H, CH <sub>3</sub> , Br, NH <sub>2</sub> , NO <sub>2</sub> , OH, OCH <sub>3</sub>		II, W/D
MIL-96 (SD) MIL-100 (MD) MIL-110 (MD)	$[\text{Al}_{12}(\text{O}(\text{OH})_{18}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{BTC})_6)]$ $[\text{Al}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})(\text{BTC})_2]$ $[\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{BTC})_3]$ H <sub>3</sub> BTC		VI, VIII, W VI, W IX, W
CAU-4 (PDC)	$[\text{Al}(\text{BTB})]$ H <sub>3</sub> BTB		X, D
MIL-118A (MD) MIL-118B (PD) MIL-120 (MD) MIL-121 (PD)	$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BTEC})]$ $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{BTEC})]$ $[\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{BTEC})]$ $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_3\text{BTEC})]$ 1,2,4,5-H <sub>4</sub> BTEC		I, W I, T III, W, W/D I, W
MIL-122 (PD)	$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(1,4,5,8\text{-NDC})]$ 1,4,5,8-H <sub>4</sub> NDC		I, W
NOTT-300 (PD)	$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{BPTC})]$ 3,3',5,5'-H <sub>4</sub> BPTC		II, W
Al-PMOF (PD)	$[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{TCPP})]$ H <sub>2</sub> TCPP		I, W

*Disolvente:* W, agua; D, DMF; M, metanol; IP, isopropanol; W/D, mezcla agua y DMF; T, tratamiento térmico. *Determinación estructural por rayos-X:* MD, micro-difracción de cristales simples; SD, difracción de monocristal; PD, difracción en polvo (refinamiento); PDC, difracción en polvo en comparación con los patrones de rayos-X (PXRD). *Unidades inorgánicas:* Figura 3.14.



**Figura 3.14.** I: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices en posición *trans*; II: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices en posición *cis*; III: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los lados en posición *cis* y *trans*; IV: Anillo constituido por ocho poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices y por los lados  $\{\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8\}^{12+}$ ; V: Anillo constituido por doce poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los lados  $\{\text{Al}_{12}(\text{OCH}_3)_{24}\}^{12+}$ ; VI: Unidades de construcción triméricas  $\{\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\}^{6+}$ ; VII: Condensación de los iones  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$  para formar columnas de composición  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{27}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{12+}$ ; VIII: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices en posición *cis* y *trans* (no mostrado en la Figura); IX: Clústeres de ocho poliedros de  $\text{AlO}_6$  compuestos por unidades bioctaédricas unidas por los lados; X: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  no interconectados<sup>[33]</sup>.

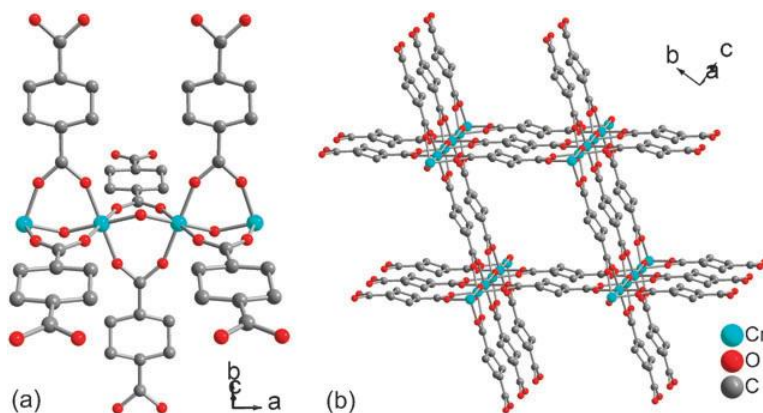
### MIL-53(Al)

Dentro de los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos tipo MIL (anteriormente mencionados), destacan los preparados por Ferey y col. mediante el uso de cationes trivalentes tales como hierro (III), vanadio (III) y cromo (III), y así como otros metales tipo *p* como son el aluminio (III), galio (III) o indio (III). Estos materiales metal-orgánicos exhiben topologías similares a las zeolitas, pero difieren en sus propiedades superficiales, densidad y tamaño de poro<sup>[34]</sup>. Cabe destacar la obtención del material metal-orgánico basado en hierro, ya que hasta su preparación existían pocos MOFs con similares características basados en este nodo metálico, siendo este un elemento con excelentes propiedades magnéticas y/o catalíticas (véase Capítulo 4)<sup>[14b, 35]</sup>.

El material híbrido MIL-53(Al) es uno de los MOFs basados en aluminio más empleados y mejor estudiados debido a que puede ser fácilmente sintetizado en agua<sup>[36]</sup>, modificado con diferentes grupos funcionales en el mismo proceso de

síntesis<sup>[37]</sup> o mediante alteración post-síntesis (*PSM, Post-Synthetic Modification*)<sup>[38]</sup>. Además, es un sólido química y térmicamente estable, exhibiendo una estructura estable y flexible al mismo tiempo, siendo el primer Al-MOF que se pudo producir a gran escala<sup>[29b]</sup>. Este material se ha sintetizado también con éxito utilizando diferentes disolventes no acuosos tales como DMF o DEF<sup>[37c]</sup> o con mezcla de ellos<sup>[39]</sup>, y para su cristalización se ha usado tanto calentamiento convencional como por microondas<sup>[40]</sup>.

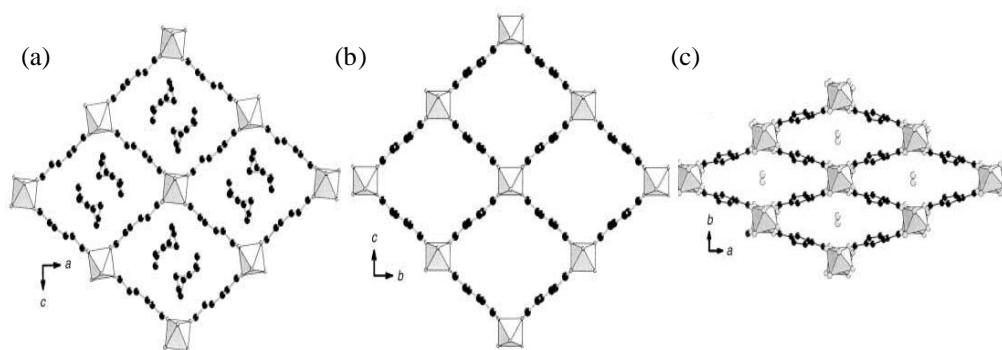
La estructura MIL-53 atiende a la formula 3D-[M(bdc)(OH)] (donde bdc es el ácido terftálico y OH son los grupos hidroxilos de las unidades inorgánicas empleadas) (Figura 3.15), consistiendo en una unidad inorgánica metálica (Al, Cr o Fe) conectada con un grupo tereftalato. En el caso particular del aluminio, la estructura está construida mediante la unión de cadenas formadas por octaedros de aluminio ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ), conectadas mediante ligandos bidentados del ácido tereftálico<sup>[14a]</sup>. Los dos aniones carboxilatos de cada ligando orgánico están unidos a dos cationes diferentes de aluminio adyacentes. De esta forma, se genera una estructura de canales unidimensionales con diferente tamaño de poro, dependiendo de la naturaleza de las moléculas insertadas y del efecto de expansión (*breathing*) propias de algunas estructuras metal-orgánicas (Figura 3.16).



**Figura 3.15.** (a) Sub-unidades de tereftalato e hidróxidos de aluminio y (b) diagrama de la estructura 3D-[M(bdc)(OH)] (M: Cr, Fe o Al), MIL-53. (En el esquema el metal simboliza al Cr)<sup>[41]</sup>.

Debido a la alta flexibilidad de las estructuras metal-orgánicas, éstas pueden sufrir cambios por fenómenos de hidratación, siendo el material

denominado MIL-53*as* (Al) o  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2] \cdot [\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}]_{0.70}$  el material recién sintetizado donde los canales están ocupados por moléculas libres y desordenadas del ligando 1,4-ácido bencenodicarboxílico, presentando una dimensión interna de canales de  $7.3 \times 7.7 \text{ \AA}^2$ . Uno de los posibles tratamientos para eliminar estas moléculas libres de ligando de manera irreversible se fundamenta en un tratamiento térmico que facilita la formación del material denominado MIL-53 *ht* (Al) o  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$ , en el que los canales se encuentran libres, siendo las dimensiones de los mismos próximas a  $8.5 \times 8.5 \text{ \AA}^2$ . A pesar del carácter hidrofóbico que presenta la estructura, a temperatura ambiente ocurre el fenómeno de hidratación donde una molécula de agua se adsorbe reversiblemente por cada octaedro de aluminio, dando lugar al material denominado MIL-53 *lt* (Al) o  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en el que las moléculas de agua están localizadas en el centro de los canales modificándose las dimensiones de los mismos ( $2.6 \times 13.6 \text{ \AA}^2$ ) debido a los puentes de hidrogeno que se establecen entre las moléculas de agua y la parte hidrofílica de la estructura.



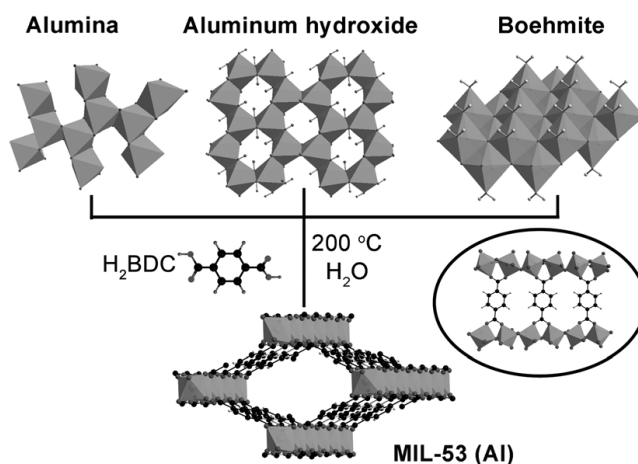
**Figura 3.16.** Esquemas de la estructura 3D del MIL-53 (Al) mostrando los sistemas de canales: a)  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2] \cdot [\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}]_{0.70}$  o MIL-53*as* (Al), b) forma calcinada, MIL-53 *ht* (Al) o  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$ , c) estructura a temperatura ambiente, MIL-53 *lt* (Al) o  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[14a]</sup>.

Uno de los parámetros analizado y optimizado en la síntesis de materiales tipo MIL-53 (Al) es la naturaleza de los precursores inorgánicos de partida, siendo probados diferentes compuestos de aluminio tales como alúmina, hidróxido de aluminio y boehmita, en lugar de las tradicionales sales de aluminio.<sup>[42]</sup> De esta manera, se consigue mejorar la eficiencia del proceso de síntesis sin generar sub-productos provenientes de la precipitación de las sales inorgánicas debido a las



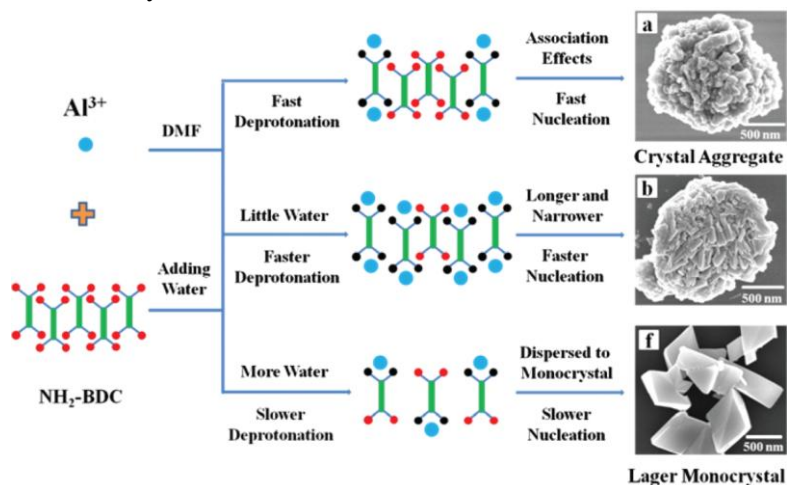
condiciones fuertemente ácidas del proceso de síntesis. Los materiales obtenidos presentaron diferente cristalinidad, porosidad y morfología, mejorando su estabilidad térmica resistiendo su estructura hasta aproximadamente 600°C. Entre estas fuentes inorgánicas, la alúmina y la boehmita produjeron los materiales tipo MIL-53 con las mejores características en términos de porosidad, rendimiento y tiempos de reacción que cuando se emplea el hidróxido de aluminio más convencional.

En todos los casos los patrones de difracción eran muy similares a los descritos previamente en la bibliografía, demostrándose la efectividad de las fuentes de aluminio seleccionadas para obtener el material metal-orgánico. En particular, cabe destacar que de todos los materiales descritos, el obtenido a partir de boehmita como precursor inorgánico (MIL-53 (Al)<sub>BM</sub>) presentó bandas de difracción más definidas y, por lo tanto, con un mayor grado de cristalinidad. Con todo ello, se consiguió trabajar en unas condiciones de síntesis solvotermal con un pH cercano al neutro (debido a la rápida neutralización ácido-base del H<sup>+</sup> del ligando con el precursor inorgánico), pudiéndose emplear materiales no corrosivos y sin el uso de disolventes orgánicos, facilitando todas estas características la producción a gran escala de MOFs con mejores condiciones de seguridad, bajos costes y medioambientalmente sostenibles, fomentando la aplicación práctica de los mismos en diferentes procesos catalíticos y de adsorción de gases.



**Figura 3.17.** Representación esquemática de la síntesis del MIL-53 (Al) a partir de alúmina, Al(OH)<sub>3</sub> y boehmita. La representación dentro del círculo es una vista del modo de coordinación establecido<sup>[42]</sup>.

Debido a la gran relevancia de este tipo de material se ha descrito en la literatura no solo el uso de diferentes fuentes metálicas, tal y como se ha mencionado, sino también sustituir el ácido tereftálico por una gran variedad de ácidos orgánicos. En este sentido se han empleado desde ácidos dicarboxílicos aromáticos con diferentes sustituyentes<sup>[37c]</sup>, hasta el uso de ácidos dicarboxílicos lineales<sup>[43]</sup> e incluso mezclas de los mismos<sup>[44]</sup>. En uno de los ejemplos más estudiados se ha utilizado el amino-tereftálico como ligando (MIL-53-NH<sub>2</sub> y CAU-1-NH<sub>2</sub>), analizándose como afecta al tamaño de cristal y a la morfología de los materiales tipo MIL-53 obtenidos, el tipo de disolvente usado en la síntesis<sup>[39]</sup>. En este caso, se sintetizó el material a partir de la mezcla de disolventes DMF-agua y, simplemente, variando la composición de la mezcla y manteniendo los otros parámetros fijos, se obtuvo una serie de materiales NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al) con cristales de diferentes tamaños y formas. El tamaño medio de los cristales más pequeños fue de aproximadamente 76 nm, lo cual hace de este procedimiento una forma sencilla de obtener MOFs a escala nanométrica. En este caso, se llegaron a obtener materiales tipo MIL-53 con superficies BET de 1882 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> con un volumen de microporo de 0.83 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>, haciendo de estos sólidos híbridos candidatos ideales en diferentes campos de aplicación, como por ejemplo para la adsorción de gases. Además, cuando se incrementó el volumen de agua en la mezcla de disolventes de 0 a 100 %, los cristales obtenidos aparecen primero como esferas agregadas, evolucionando hacia monocristales dispersados y, finalmente, obteniéndose monocristales de mayor tamaño.



**Figura 3.18.** Representación esquemática del mecanismo de síntesis para controlar el tamaño y la morfología de los nanocristales de NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al). Los círculos rojos y negros representan los grupos carboxílicos protonados y desprotonados del ligando orgánico<sup>[39]</sup>.

Esta metodología nos ayuda a demostrar que simplemente variando la mezcla de disolventes del medio de síntesis solvotermal, se puede controlar el tamaño y la morfología de los cristales, al ajustar la velocidad de desprotonación del ligando orgánico, lo cual influye en el proceso de nucleación, obteniéndose MOFs a escala nanométrica.

Debido a sus específicas propiedades tanto estructurales (elevada estabilidad hidrotérmica, efecto de expansión de los poros...) como físico-químicas (carácter hidrofóbico/hidrofílico, elevada área superficial...) se ha empleado el material híbrido MIL-53(Al) en un amplio rango de aplicaciones, siendo la más relevante para la presente Tesis como catalizador heterogéneo, al presentar reactividad asociada tanto a la unidad inorgánica como al ligando orgánico. Para el caso de la acidez de Lewis presente en los nodos metálicos se ha conseguido emplear este material metal-orgánico para diferentes reacciones, como la formación de acetales o la apertura de epóxidos<sup>[45]</sup>. En el caso de la basicidad presente en los ligandos del material MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> se emplea con éxito para llevar a cabo la condensación de Knoevenagel con diferentes compuestos carbonílicos<sup>[46]</sup>.

Por todo lo dicho, la importancia de los materiales metal-orgánicos basados en aluminio, en especial el material MIL-53(Al), dentro de las estructuras metal-orgánicas es elevada, siendo de amplio interés la posibilidad de obtener nuevas familias de sólidos tipo MOF basados en nodos de aluminio y con diferentes topologías y propiedades físico-químicas en función del tipo de ligando y las condiciones de síntesis empleadas.

### 3.2 Objetivos

Tal y como se ha comentado a lo largo de la parte introductoria del presente capítulo, se destaca la importancia de la estructuración que puede ser alcanzada a partir de diferentes unidades de construcción orgánicas e inorgánicas pudiéndose dirigir la morfología de los materiales finales en función de ciertos parámetros de síntesis para obtener un determinado material metal-orgánico con propiedades específicas. Teniendo en cuenta la estabilidad y robustez estructural de los materiales MOF tipo MIL-53(Al), así como su capacidad para ser preparados con nodos inorgánicos y ligandos orgánicos de diferente naturaleza, se consideró como relevante la obtención de nuevas familias de MOFs basados en aluminio que exhiban niveles de estructuración y propiedades físico-químicas diferentes, así como una actividad catalítica mejorada. Por todo ello, los objetivos planteados en el presente capítulo son los siguientes:

- Empleo de unidades de construcción orgánicas monodentadas con un solo grupo carboxílico como punto de interacción coordinativo, con la particularidad de tener una cadena alifática de diferente longitud en posición *para*. Este tipo de unidades orgánicas tendrían un papel modulador desde el punto de vista estructural al impedir el crecimiento de la red metal-orgánica en las tres direcciones del espacio.
- Síntesis, caracterización y optimización de nuevas familias de materiales metal-orgánicos con unidades de estructura similares a las presentes en el material convencional MIL-53(Al), que podrían variar en función de la unidad orgánica empleada y de las condiciones de síntesis solvothermal utilizadas. Particular énfasis se pondrá en la influencia del tipo y naturaleza de los solventes utilizados como medio de síntesis.
- Análisis de las características morfológicas y estudio de las propiedades físico-químicas y texturales de los sólidos obtenidos.
- Generación de defectos y vacantes en las unidades inorgánicas de estructura durante el proceso de síntesis con el objeto de aumentar la capacidad reactiva de los materiales híbridos al actuar como

catalizadores heterogéneos con centros ácidos Lewis presentes en su entramado estructural.

- Evaluación catalítica de los materiales metal-orgánicos obtenidos, en procesos de química fina para la producción de productos de alto valor añadido, analizando su estabilidad y reutilización.

### 3.3 Experimental

Para llevar a cabo este estudio, se prepararán materiales metal-orgánicos, partiendo de diferentes fuentes inorgánicas de aluminio y espaciadores orgánicos monodentados, en los que para su síntesis se modificará el solvente o mezcla de ellos empleados como medio de síntesis. En concreto, se utilizará agua, DMF y mezclas DMF/agua, ajustándose en cada caso la temperatura y el tiempo de preparación para cada familia de materiales.

#### 3.3.1 Síntesis

##### Materiales MIL-53(Al), MIL-53(Al)-EB y MIL-53(Al)-HB

Para la obtención de esta clase de materiales metal-orgánicos empleando espaciadores orgánicos monodentados, se procede preparando separadamente dos disoluciones acuosas: una con el ligando orgánico, ácido tereftálico (BDC, Aldrich), ácido 4-etilbenzoico (EB, Aldrich) o ácido 4-heptilbenzoico (HB, Aldrich), y otra con la fuente inorgánica,  $(\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ , Aldrich). Posteriormente, se adiciona la disolución acuosa con la sal inorgánica totalmente disuelta sobre la solución con el ligando orgánico, obteniéndose una mezcla de síntesis con las siguientes proporciones molares: [1Al:0.5 ligando orgánico:80  $\text{H}_2\text{O}$ ].

A continuación, se introduce la mezcla de síntesis en un autoclave de acero inoxidable y se somete a un proceso de síntesis solvotermal a  $150^\circ\text{C}$ , bajo presión autógena y en condiciones estáticas. Particularmente, las condiciones del proceso solvotermal requieren diferentes tiempos de síntesis en función del ligando orgánico empleado, más concretamente: 24 horas para el material sintetizado con el ligando orgánico BDC, 3 días para el material con el espaciador orgánico de cadena corta (EB) y 7 días para el espaciador con la cadena alifática más larga (HB), todos obtenidos a una temperatura de  $150^\circ\text{C}$ .

Una vez transcurrido el tiempo de síntesis, el autoclave se enfría, el sólido formado se lava y aísla por filtración con abundante agua destilada y se seca a vacío durante toda la noche a  $60^\circ\text{C}$ . Finalmente, el material se lava de nuevo con metanol a temperatura ambiente durante 24 horas para eliminar las moléculas del

ligando orgánico que puedan quedar ocluidas en las cavidades porosas del material, recuperándose por filtración y secándose a 60°C.

### **Materiales Al-ITQ-EB, Al-ITQ-HB y Al-ITQ-DB**

Se preparan dos disoluciones equimolares (3.1 mmol) por separado. La primera de ellas se forma al disolver la fuente inorgánica ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) en 15 mL de DMF (Acros Organics), agitándose a temperatura ambiente hasta obtener una disolución totalmente transparente. Por otro lado, se disuelve la misma cantidad molar del espaciador orgánico usado, EB, HB o ácido 4-dodecilbenzoico (DB, Alfa Aesar), en el mismo volumen de DMF, agitándose a temperatura ambiente hasta alcanzar una disolución homogénea. Una vez obtenida las dos disoluciones completamente homogeneizadas, se mezclan y se vuelven a agitar a temperatura ambiente con el objeto de conseguir una interacción óptima entre las unidades de construcción orgánicas e inorgánicas.

A la disolución resultante se le mide el pH, siendo aproximadamente 2.5, se introduce en un autoclave de acero inoxidable y se somete a un proceso de síntesis solvotermal a 150°C durante 24 horas, a presión autógena y bajo condiciones estáticas. Una vez enfriado el autoclave a temperatura ambiente, se mide el pH de la disolución final (~5.5), se le añade agua destilada y, finalmente, el sólido blanquecino que aparece se filtra y lava con abundante agua destilada y se seca durante toda la noche a vacío.

Por último, el material se vuelve a lavar con metanol a temperatura ambiente durante 24 horas con el objeto de eliminar las moléculas del ligando orgánico y del disolvente de síntesis que pudieran estar ocluidas en los poros del material. Para finalizar, el sólido se recupera mediante filtración y se seca a vacío a temperatura ambiente.

### **Materiales L-MOF-EB, L-MOF-HB y L-MOF-DB**

Esta familia de materiales híbridos se obtuvo usando los mismos espaciadores orgánicos monodentados (5.33 mmol, EB, HB o DB). La metodología empleada se basa en la disolución del mencionado ligando en una mezcla de DMF/agua MiliQ (20 mL y 25 mL, respectivamente) a 90°C bajo reflujo. Posteriormente, se disuelve la fuente de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5.33 mmol) en

5 mL de agua MiliQ a temperatura ambiente y se añade a la primera disolución que se encuentra a 90°C. La mezcla de síntesis se mantiene a 90°C durante 5 días y el sólido formado se recupera mediante filtración con abundante DMF y agua destilada. Posteriormente, el sólido recuperado se lava repetidas veces con metanol y se seca durante toda la noche a 60°C a vacío.

### 3.3.2 Evaluación catalítica

Los test catalíticos se llevaron a cabo en un reactor cónico cerrado bajo atmósfera de aire y con agitación mecánica.

#### Catálisis ácida: Formación de la 1,5-benzodiazepina

El medio de reacción se preparó mediante la introducción de la cantidad necesaria de catalizador (14.0 mol% Al) en un reactor cónico, añadiéndose posteriormente acetona (10.0 mmol). En este punto se agita el medio de reacción y se adiciona 1,2-fenilendiamina (0.5 mmol), manteniendo la mezcla a 65°C bajo agitación magnética constante durante el tiempo necesario para completar la reacción.

En todos los casos, las muestras fueron tomadas periódicamente durante la reacción y analizadas por GC/MS estando el GC equipado con una columna tipo HP-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm) y usando un FID (*Flame Ionization Detector*) como detector.

Mencionar que los catalizadores no fueron sometidos a ningún tipo de pretratamiento antes de llevar a cabo el test catalítico. Además, cuando se realiza el test de reciclabilidad y reusabilidad del catalizador híbrido, este se filtra, se lava con acetona y se seca a 60°C a vacío entre cada uno de los ciclos catalíticos.



### 3.4 Resultados y discusión

#### 3.4.1 Síntesis

La formación de materiales metal-orgánicos se basa en la utilización de, al menos, dos unidades de estructura con diferentes características: una de ellas de naturaleza inorgánica y la otra orgánica. Normalmente para la formación de estos materiales, la unidad de construcción orgánica posee por lo menos dos puntos capaces de interaccionar coordinativamente con el clúster metálico, aunque en ocasiones puedan contener tres o cuatro puntos de conexión, que facilitan la formación de una estructura metal-orgánica rígida tras un proceso de ensamblaje.

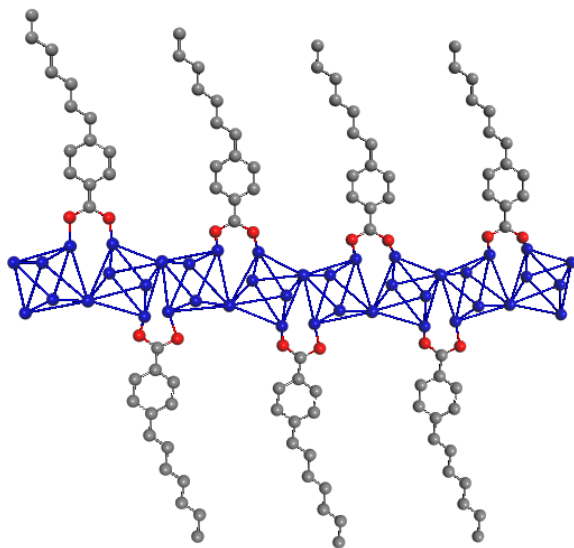
En la presente Tesis, se van a preparar una serie de materiales metal-orgánicos donde el espaciador orgánico monodentado solo tiene un punto de interacción (grupo carboxílico) con una cadena alquílica en posición *para*. Este tipo de unidades de estructura tiene una doble función: como agente estructural y como agente modulador del crecimiento. Con su empleo, por lo tanto, se pretende inhibir el crecimiento de la estructura en las tres direcciones del espacio, impidiendo la expansión del material y favoreciendo la generación de materiales basados en la formación de sub-dominios orgánicos-inorgánicos unidimensionales que se organicen y ensamblen entre sí.

Este tipo de estructuras metal-orgánicas estarían probablemente formadas por cadenas inorgánicas compuestas por la asociación de octaedros de aluminio  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , las cuales se unen con el espaciador orgánico monodentado, generando unidades orgánicas-inorgánicas unidimensionales cuyas asociaciones a largo alcance podrían formar nuevas familias de materiales tipo MOF, en función de la naturaleza de los nodos metálicos empleados y de las características del espaciador orgánico que intervenga en el proceso de síntesis. Dicho octaedros de aluminio se deberían encontrar unidos entre ellos a través de los grupos hidroxilos en posición *trans*, siguiendo el tipo de estructura denominada Kagomé, común en nodos trivalentes (Esquema 3.1)<sup>[47]</sup>, como los que se describen en MOFs convencionales de aluminio similares al MIL-53(Al).

Además durante el presente capítulo, distintas condiciones de síntesis serán estudiadas tales como presión, temperatura, tiempo y, en especial, la naturaleza de los disolventes, ya que son parámetros fundamentales que pueden dirigir hacia la

formación de uno u otro tipo de estructura en función de las asociaciones que se vayan favoreciendo entre las unidades orgánicas e inorgánicas presentes en el medio de síntesis.

En el Esquema 3.1 se representa el tipo de sub-dominios unidimensionales que se espera formar con mayor probabilidad y que serán las unidades de ensamblaje fundamentales en la preparación de estas nuevas familias de materiales metal-orgánicos.



**Esquema 3.1.** Unidad unidimensional orgánica-inorgánica basada en octaedros de aluminio y ligandos benzil carboxílicos monodentados. Ejemplo al emplear el espaciador orgánico HB.

### 3.4.2 Caracterización

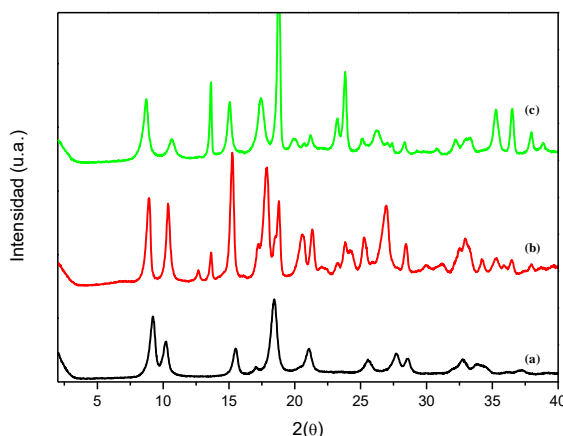
#### 3.4.2.1 Difracción de rayos X

Se obtuvieron diferentes patrones de difracción de rayos X para cada familia de materiales metal-orgánicos obtenidas, confirmando que el ensamblamiento de las unidades unidimensionales de construcción (basados en ligandos aromáticos monodentados y clústeres de aluminio) ocurre de modo diferente en función de la metodología de síntesis empleada, naturaleza de los disolventes y el tipo de agente espaciador usado.

### ***Materiales MIL-53(Al), MIL-53(Al)-EB y MIL-53(Al)-HB***

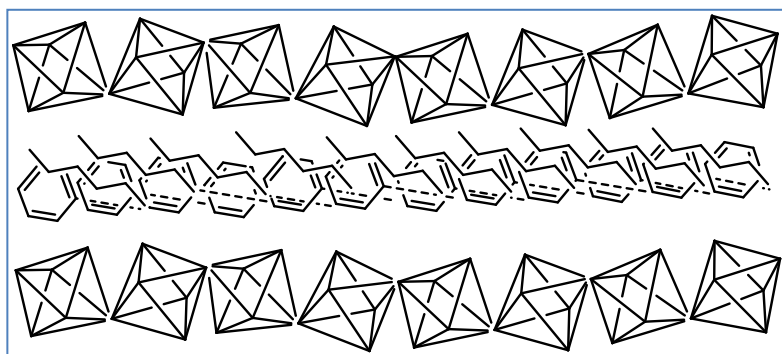
La primera familia de materiales metal-orgánicos obtenidas se basa en el uso de agua como único disolvente en el medio de síntesis solvotermal y siguiendo la metodología indicada en el apartado 3.3.1. Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para esta familia de estructuras híbridas se parecen a los del material convencional 3D MIL-53(Al), independientemente de la longitud de la cadena alifática presente en el ligando orgánico monodentado (EB o HB) empleado en el proceso de síntesis. Este tipo de difractograma apoyaría la hipótesis de que están formándose materiales 3D estructuralmente más compactos, similares a los MOFs tradicionales. Se podría decir que serían materiales híbridos con una estructura isorecticular a la del MIL-53(Al).

Además, se deduce de los difractogramas presentes en la Figura 3.19 que para obtener materiales con mayor cristalinidad es necesario emplear tiempos de síntesis más prolongados cuando la cadena alifática del espaciador orgánico es más larga. Este fenómeno se asocia a la mayor dificultad que presentan las cadenas hidrocarbonadas para estabilizarse y organizarse entre las cadenas inorgánicas, formadas por octaedros de aluminio. Como consecuencia, el patrón de difracción del material obtenido, empleando el espaciador orgánico con la mayor longitud de cadena (MIL-53(Al)-HB), exhibe mayores cambios en las bandas de difracción cuando se compara con el material estándar MIL-53(Al), lo que sugiere una alteración estructural más marcada cuando se organizan las unidades orgánicas e inorgánicas.



**Figura 3.19.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados en agua: (a) 3D estándar MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-EB y (c) MIL-53(Al)-HB.

Los resultados obtenidos muestran que los materiales metal-orgánicos sintetizados mediante el empleo de los ligandos orgánicos EB o HB, una fuente inorgánica de aluminio y usándose agua como disolvente de síntesis, favorecen la generación de materiales compactos (Figura 3.20) cuyas estructuras serían parecidas a las del material convencional MIL-53(Al). En este caso el uso de agua como único disolvente en el medio de síntesis favorece que las unidades de construcción de partida estén muy juntas, debido a la elevada hidrofobicidad de los ligandos orgánicos, facilitando la formación de materiales metal-orgánicos 3D y más compactos.

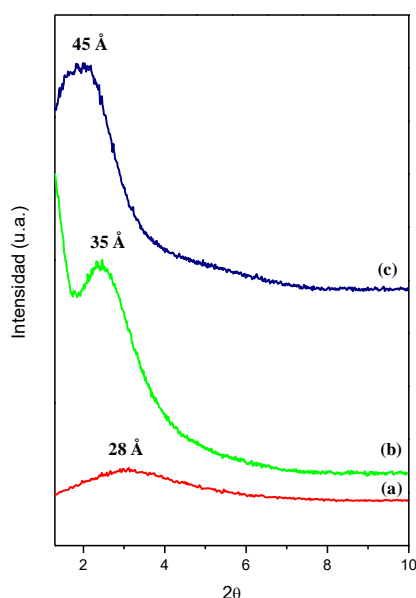


**Figura 3.20.** Representación esquemática del material MIL-53(Al)-HB.

### ***Materiales Al-ITQ-EB, Al-ITQ-HB y Al-ITQ-DB***

Una segunda familia de materiales metal-orgánicos fue obtenida en presencia de ligandos monodentados con grupos alquílicos en posición *para* y utilizando únicamente DMF como medio de síntesis. En este caso, los patrones de difracción de rayos X muestran una única banda (*100*) a bajos ángulos  $2\theta$  en posiciones localizadas a 28 Å, 35 Å y 45 Å al emplear los espaciadores orgánicos EB, HB y DB, respectivamente, durante el proceso solvotermal (Figura 3.21). Teniendo esto en cuenta, sería posible la existencia en estos materiales híbridos de una organización tipo mesoscópica, debido a la presencia de una banda de difracción (*100*) que es característica de los materiales mesoporosos, entre otros, con orden hexagonal a corto alcance. En cualquier caso, los sólidos híbridos obtenidos no exhibieron un alto orden estructural, como se deduce de la baja intensidad y la anchura de la banda de difracción observada a bajo ángulo, junto con la ausencia de bandas repetitivas de difracción (*h00*) y (*h10*) propias de materiales mesoscópicos bien ordenados y con una alta homogeneidad estructural.

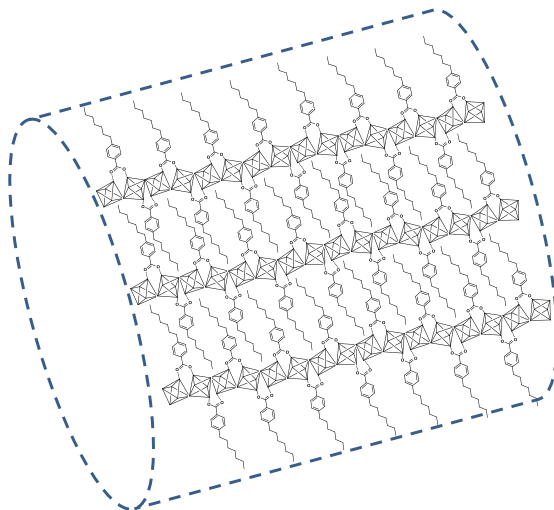
Al igual que se observa en los materiales estándar M41S, los canales mesoporosos formados exhiben mayores diámetros cuanto mayor es la longitud de la cadena hidrocarbonada de la unidad orgánica incorporada, corroborándose este hecho por la posición de las bandas de difracción ( $100$ ) anteriormente mencionadas, las cuales se desplazan a menores ángulos de difracción  $2\theta$  conforme la longitud de la cadena alquílica es mayor. Además, se deduce de los difractogramas que la regularidad alcanzada en estos sólidos es menor cuando disminuye la longitud del espaciador orgánico (EB), obteniéndose, en estos casos, una banda de difracción ( $100$ ) menos intensa.



**Figura 3.21.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados en DMF: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB.

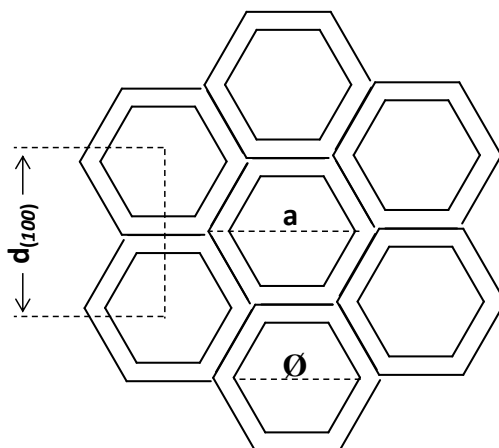
Estos resultados iniciales indicarían que con el empleo de DMF como medio de síntesis se produciría la completa disolución tanto de las unidades orgánicas como inorgánicas en el mismo medio de síntesis. Debido a la alta afinidad entre las moléculas orgánicas y el DMF utilizado como solvente, se produciría una elevada dispersión de los sub-dominios estructurales formados, favoreciéndose el auto-ensamblaje tipo micelar de estas unidades unidimensionales. De esta forma, se obtiene un material metal-orgánico con una topología particular formada por canales de diferentes diámetros (en función del

espaciador orgánico usado), cuyas paredes estarían constituidas por las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas anteriormente mencionadas (Esquema 3.1), generándose finalmente una fase de naturaleza mesoscópica (Figura 3.22).



**Figura 3.22.** Representación estructural del material Al-ITQ-HB.

Además, se puede profundizar en el conocimiento de este tipo de estructuras mediante el cálculo de sus parámetros estructurales. Para ello se parte de la ecuación  $a=2d_{100}/\sqrt{3}$ , válida para materiales mesoporosos convencionales con simetría hexagonal, donde empleando el valor del espaciado ( $d$ ) para la reflexión ( $100$ ) obtenida a partir de los difractogramas de rayos X (Figura 3.21) y teniendo en cuenta el diámetro de poro medio estimado a partir del análisis de sus propiedades texturales (serán mostrados más adelante en este Capítulo), se puede obtener el espesor de la pared de esta clase de materiales metal-orgánicos. En particular, si se toman los valores para el material Al-ITQ-HB, se estima un espesor de pared para este material de aproximadamente 15-20 Å, que correspondería a la presencia continuada de 4 unidades unidimensionales (Esquema 3.1), considerando que el espacio ocupado por cada clúster de aluminio oscila entre 4 y 5 Å.



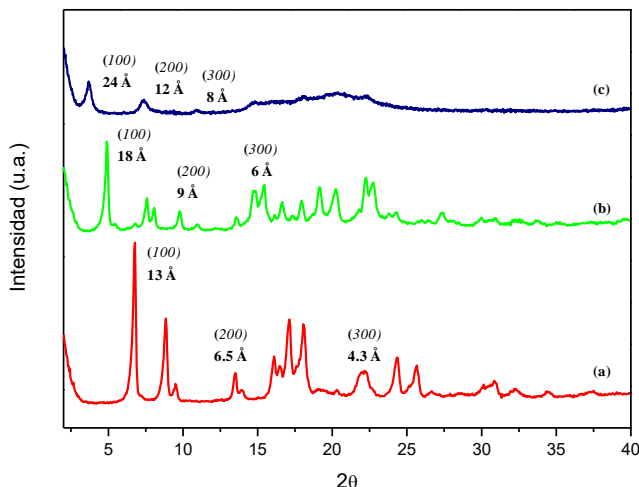
**Figura 3.23.** Representación de una estructuración mesoporosa hexagonal.

### ***Materiales L-MOF-EB, L-MOF-HB y L-MOF-DB***

La última familia de materiales estudiados en el presente capítulo fue obtenida usando una mezcla de disolventes, DMF/agua MiliQ. Los patrones de difracción se muestra en la Figura 3.24, en los que se aprecia una estructuración de tipo laminar basada en la asociación de las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas ensambladas a lo largo del plano  $ab$  y separadas mediante el espaciador orgánico monodentado, EB, HB o DB, los cuales están perpendicularmente posicionados con respecto a los nodos de aluminio. De hecho, los difractogramas claramente muestran las bandas de difracción  $(100)$  a ángulos bajos, características de sólidos con ordenamiento laminar, formados por láminas individuales dispuestas perpendicularmente al eje  $a$  (Figura 3.25). Esta familia de materiales híbridos presenta la peculiaridad de que las láminas individuales están formadas por la asociación de las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas (Esquema 3.1). Como se aprecia en los difractogramas, el espacio basal obtenido es diferente para cada muestra, indicando que la variación en la separación entre las láminas depende de la longitud del espaciador orgánico utilizado durante el proceso de síntesis, el cual actúa como modulador del crecimiento de los sólidos, inhibiendo la estructuración 3D y favoreciendo la formación de estructuras metal-orgánicas laminares.

Además, como se aprecia en la Figura 3.24, la presencia de la banda  $(100)$  junto con las bandas asignadas a los órdenes de difracción  $(200)$  y  $(300)$ , confirman

la alta regularidad obtenida en la distancia entre las sucesivas láminas individuales (Figura 3.25). Cabe mencionar que el orden laminar es menos homogéneo cuando el ligando orgánico presenta una cadena alifática de mayor tamaño (DB) ya que las bandas de difracción ( $h00$ ) pierden intensidad y se ensanchan.



**Figura 3.24.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados en DMF/agua MiliQ: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.

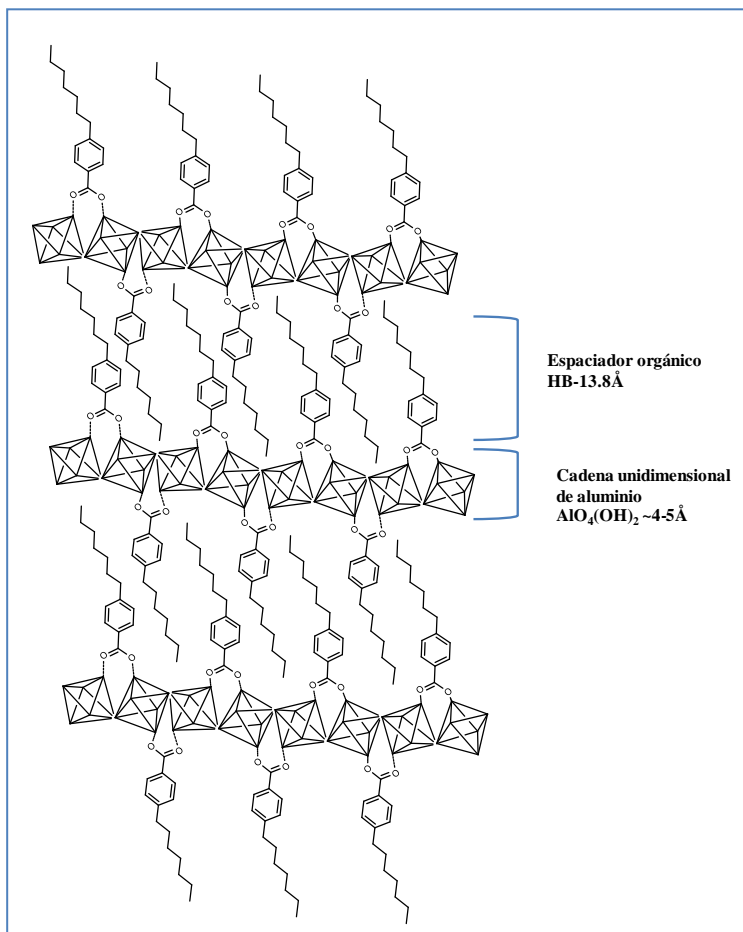
Si comparamos el patrón de difracción del material convencional MIL-53(Al) (Figura 3.19) con respecto a los difractogramas obtenidos para la presente familia de materiales metal-orgánicos laminares (L-MOF-EB, L-MOF-HB y L-MOF-DB), observamos que estos exhiben difractogramas completamente diferentes, en los que se observan las bandas características a bajo ángulo ( $h00$ ) junto con la casi total desaparición de las bandas de difracción ( $0kl$ ) del material MIL-53(Al). Todo ello corroboraría la ausencia de estructuras tridimensionales y la generación de una nueva familia de materiales metal-orgánicos laminares.

Específicamente, las bandas de difracción ( $100$ ) fueron localizadas a una distancia basal de  $\sim 13$  Å,  $\sim 18$  Å y  $\sim 24$  Å para las estructuras laminares sintetizadas en presencia de los moduladores orgánicos alquil-monocarboxílicos con diferentes longitudes de cadena, con dos, siete y doce átomos de carbono, respectivamente, haciéndose mayor la separación entre las láminas cuanto mayor es el ligando orgánico usado. Considerando que los espaciadores orgánicos, EB, HB o DB, presentan longitudes moleculares de 6.8 Å, 13.8 Å y 20.0 Å, respectivamente, estando probablemente localizados de forma perpendicular en ambos lados de las



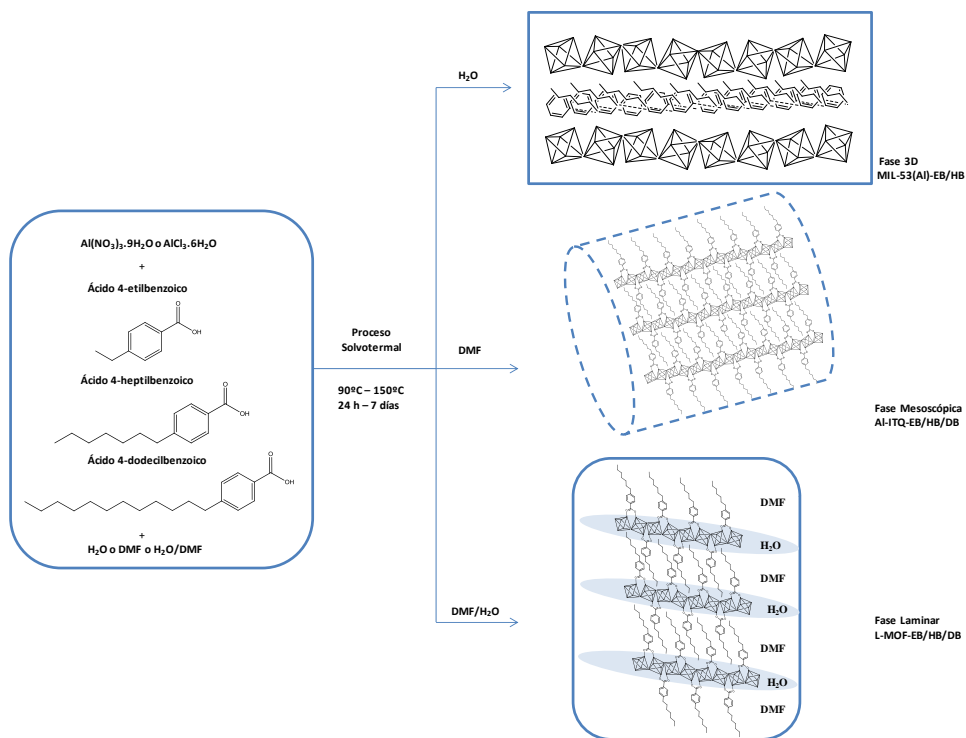
cadenas unidimensionales formadas por octaedros de aluminio  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , se puede estimar que el valor del espesor de cada cadena inorgánica unidimensional es de aproximadamente  $\sim 4\text{-}5$  Å (Figura 3.25). Este resultado implicaría que la formación de los materiales híbridos laminares están basadas en el ordenamiento bidimensional de las láminas, las cuales están compuestas por la asociación de octaedros de aluminio  $[\text{AlO}_6]$  separados por el modulador orgánico monodentado, produciéndose un fenómeno de superposición de las cadenas orgánicas de las diferentes láminas metal-orgánicas. Además, las bandas de difracción presentes entre 8 Å - 10 Å, observados para los materiales L-MOF-EB y L-MOF-HB, indicaría que se ha alcanzado un cierto grado de estructuración en cada lámina individual metal-orgánica.

Por todo lo dicho, podemos establecer que se ha sintetizado una nueva familia de materiales metal-orgánicos cuyo medio de síntesis solvotermal lo constituyen dos disolventes de diferente naturaleza, DMF y agua. Esta mezcla de disolventes permite la completa disolución de ambas unidades estructurales de manera separada, estando el espaciador orgánico preferentemente disuelto en DMF y la unidad inorgánica en el disolvente acuoso. De esta manera, se genera una interfase donde se ponen en estrecho contacto los dos tipos de unidades de construcción, permitiendo un ordenamiento de tipo laminar durante la formación de las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas en las que se basan estos materiales (Figura 3.25). La continua asociación de estas unidades unidimensionales permitiría obtener un material con estructura laminar, cuyo distancia entre las láminas se modifica en función de la longitud de cadena del espaciador orgánico empleado durante el proceso de síntesis.



**Figura 3.25.** Representación del material L-MOF-HB como nanoláminas individuales orgánicas-inorgánicas.

En el Esquema 3.2 se muestra a modo de resumen las diferentes familias de materiales metal-orgánicos obtenidas en función de la naturaleza de los disolventes empleados en el proceso solvotermal, ilustrando de manera aproximada la probable morfología obtenida. Es destacable que en todos los casos los mismo sub-dominios unidimensionales orgánicos-inorgánicos mostrados en el Esquema 3.1 están formando los materiales híbridos.



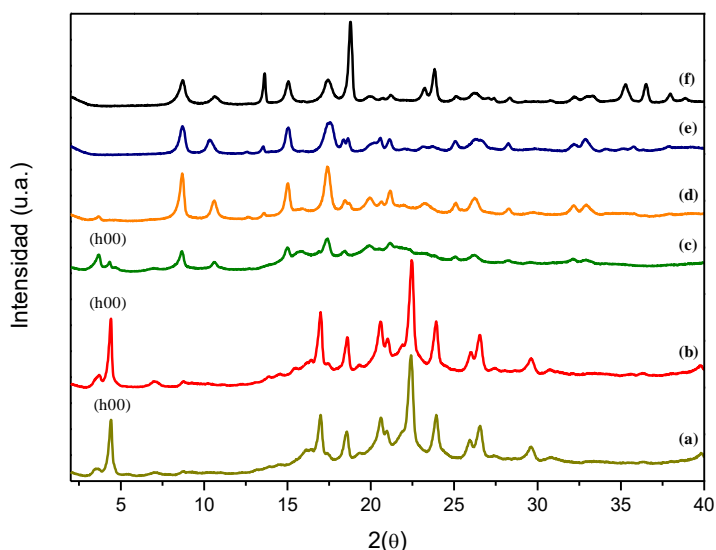
**Esquema 3.2.** Rutas de síntesis para obtener nuevos materiales metal-orgánicos con diferentes niveles de estructuración.

### 3.4.2.2 Síntesis en microondas (MW)

Hasta el momento se ha estudiado la síntesis de los materiales metal-orgánicos, anteriormente descritos, empleando métodos solvotermales convencionales, pero teniendo en cuenta los beneficios que se pueden llegar a obtener (reducción del tiempo de síntesis, disminución del tamaño de cristal, ensamblaje homogéneo entre unidades estructurales...)<sup>[48]</sup>, así como la existencia de estudios previos en la síntesis de materiales metal-orgánicos mediante el empleo de microondas<sup>[49]</sup>, se contempló la posibilidad de estudiar el uso de esta metodología para la obtención de los materiales híbridos aquí estudiados.

Como ejemplo representativo del efecto del microondas se estudió la preparación de los materiales híbridos sintetizados a partir del espaciador orgánico que contiene siete átomos de carbono en su cadena alifática (HB). Se puede

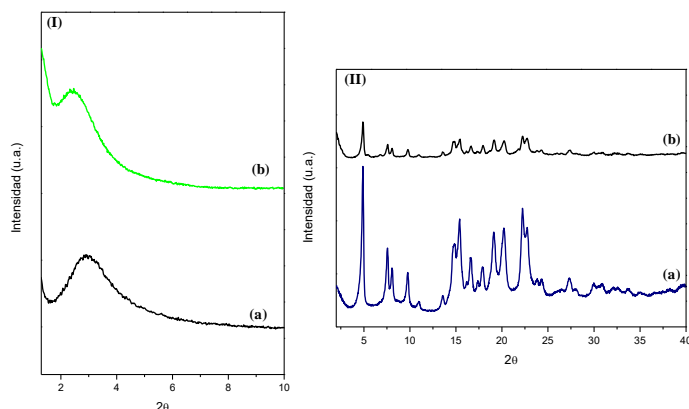
observar a partir de los difractogramas mostrados en la Figura 3.26, que al mantener constante la temperatura de síntesis a 200°C, empleando agua como medio de síntesis, y modificando el tiempo de síntesis al usar la técnica de microondas, se consigue pasar desde un estado inicial laminar<sup>[50]</sup> a tiempos cortos (5 y 15 minutos), a un estado donde coexisten tanto la fase laminar como la isorecticular más compacta. En concreto, la fase laminar es mayoritaria a los 30 minutos y la isorecticular a 1 hora, obteniéndose únicamente esta última, analizada en el apartado anterior (MIL-53(Al)-HB), a las 2 horas de síntesis. Teniendo en cuenta estos datos se aprecia cómo se consigue reducir el tiempo de síntesis a solo 2 horas empleando la técnica del microondas, siendo necesario 7 días cuando se utiliza el método solvothermal más convencional.



**Figura 3.26.** Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de síntesis del material MIL-53(Al)-HB sintetizado por la técnica del microondas: (a) 5 minutos, (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 1 hora, (e) 2 horas. (f) Patrón de difracción de rayos X obtenido por el método convencional.

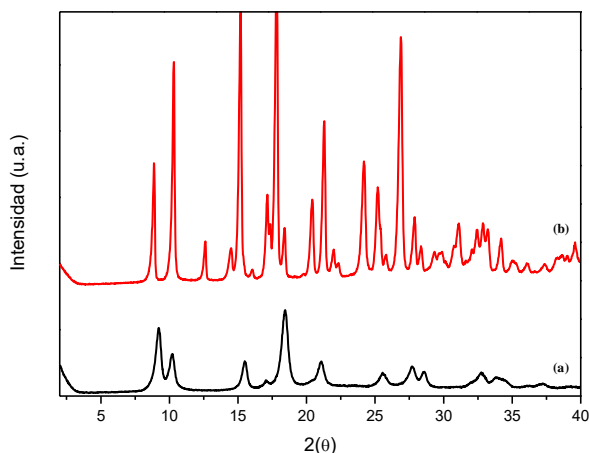
Por el contrario, la Figura 3.27 muestra como los difractogramas de rayos X se mantienen sin cambios significativos independientemente de si se sintetiza a través de la técnica microondas o por calentamiento convencional para los materiales con estructuras mesoscópica y laminar (Al-ITQ-HB y L-MOF-HB), siendo las condiciones de síntesis empleadas con microondas de 200°C y 15 minutos, en ambos casos. Para estos materiales también se reduce el tiempo

necesario para su obtención, pasándose de 24 horas o 5 días, a 15 minutos para el material mesoscópico y laminar, respectivamente. Es decir, para estas familias de materiales, se observa con el uso del microondas una reducción muy apreciable del tiempo de síntesis, aunque no se detecta la formación de fases laminares intermedias, como así ocurría en los materiales con morfología isorecticular a la del MIL-53(Al).



**Figura 3.27.** Patrones de difracción de rayos X. (I): (a) Al-ITQ-HB, sistema microondas y (b) Al-ITQ-HB, método convencional; (II): (a) L-MOF-HB, sistema microondas y (b) L-MOF-HB, método convencional.

Para terminar el estudio de la síntesis de materiales metal-orgánicos empleando microondas, se decidió sintetizar el material convencional tridimensional MIL-53(Al) obteniéndose el material en tan solo 15 minutos de síntesis al someter el gel de síntesis a  $200^\circ\text{C}$  (Figura 3.28). Destacar como en este material no se consigue ver una fase inicial laminar, como si ocurre para el material isorecticular MIL-53(Al)-HB. Este hecho podría indicar la efectiva formación de sub-dominios unidimensionales que se asocian para formar láminas cuando se emplean ligandos o espaciadores bencílicos monodentados con cadenas alifáticas en posición *para*, algo que no ocurre en el proceso de formación del MOF 3D MIL-53(Al). Siendo detectada esta particularidad a través del uso del microondas como medio de nucleación y crecimiento de los materiales híbridos.



**Figura 3.28.** Difractogramas de rayos X del material convencional MIL-53(Al): (a) síntesis convencional y (b) sistemas microondas.

Además, se observa que con el uso de la técnica de microondas, se pueden llegar a obtener las diferentes familias de materiales híbridos en mucho menos tiempo de síntesis con el consiguiente ahorro de tiempo y energía que esto conlleva. De esta forma, se confirma la eficacia que implica el uso del sistema microondas para generar diferentes clases de materiales metal-orgánicos.

### 3.4.2.3 Análisis elemental y químico

El contenido orgánico (C,H,N) y metálico (Al) de las diferentes familias de materiales metal-orgánicos obtenidos se muestran en los siguientes apartados. En todos ellos, se observa un alto contenido en carbono lo cual confirma la efectiva incorporación de los espaciadores alquil bencílicos en las estructuras metal-orgánicas. Es importante remarcar que no se observó la presencia de nitrógeno cuando se utilizó como medio de síntesis DMF, corroborando de esta forma el efectivo procedimiento de lavado de los materiales, con el que se consigue eliminar las moléculas de disolventes que hubiesen quedado ocluidas en el entramado estructural.

#### ***Materiales MIL-53(Al), MIL-53(Al)-EB y MIL-53(Al)-HB***

Los resultados obtenidos para la familia de materiales sintetizados usando solamente agua como medio de síntesis se detallan en la Tabla 3.2. Se aprecia que

el contenido orgánico es muy similar al que presenta el material convencional MIL-53(Al), estando este valor cercano al 40% en peso, independientemente de la naturaleza del espaciador orgánico empleado en el proceso de síntesis. Además, comentar que tanto para el material 3D convencional MIL-53(Al) y los isoreticulares obtenidos con los ligandos monodentados, se calculan valores próximos a 1 en la relación molar ligando/aluminio, lo cual corroboraría la formación de niveles estructurales parecidos en todos los casos.

Este resultado apoya la hipótesis anteriormente expuesta donde las unidades de construcción orgánicas e inorgánicas se organizan y se ensamblan espacialmente para generar materiales híbridos con topología similar al material estándar MIL-53(Al), favoreciendo los disolventes polares este tipo de estructuración (Esquema 3.2).

**Tabla 3.2.** Análisis elemental y químico del material convencional MIL-53(Al) y de los materiales MIL-53(Al)-EB y MIL-53(Al)-HB.

Muestra	Cont.Org. <sup>a</sup>						
	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	CHN <sup>b</sup>	ΔTG <sup>c</sup>	Al <sup>a</sup>	Nº Lig./Al <sup>d</sup>
MIL-53(Al)	43.5	2.4	0	45.9	70.2	13.8	1.0
MIL-53(Al)-EB	42.3	2.9	0.5	45.7	68.6	11.3	0.95
MIL-53(Al)-HB	41.8	4.1	0.3	46.2	69.5	7.6	0.90

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta la contribución del agua de hidratación. <sup>d</sup> Número de ligandos orgánicos por aluminio.

### ***Materiales Al-ITQ-EB, Al-ITQ-HB y Al-ITQ-DB***

En el caso de los materiales metal-orgánicos que exhiben una fase mesoscópica, sintetizados con DMF como disolvente de síntesis, los resultados de su composición se muestran en la Tabla 3.3. En este caso es importante resaltar que los materiales que presentan las cadenas alifáticas de menor longitud (Al-ITQ-EB y Al-ITQ-HB), muestran un menor contenido orgánico que el material convencional MIL-53(Al), dando valores entre un 20 y 30% en peso. Este hecho podría deberse a

que existe una mayor dificultad de estructuración y de ensamblamiento entre las unidades estructurales orgánicas-inorgánicas como consecuencia de tener una alta dispersión de los reactivos en el medio de síntesis (DMF) que obstaculizaría un mejor ordenamiento espacial. En el caso particular del sólido obtenido con el ligando orgánico que presenta la cadena alifática más larga (Al-ITQ-DB), se obtuvo un contenido en carbono más elevado ya que la cadena hidrocarbonada presenta un mayor peso molecular en el computo global de la estructura final. Es posible observar como para esta clase de materiales metal-orgánicos se obtienen valores bajos para la relación ligando/aluminio, debido probablemente a la menor incorporación del espaciador orgánico, lo cual conlleva la obtención de una fase menos ordenada y cristalina. Este hecho implicaría la presencia de cierta cantidad de alúmina extra-red debido a la presencia de aluminio sin coordinar con los espaciadores monodentados.

**Tabla 3.3.** Análisis elemental y químico de los materiales Al-ITQ-EB, Al-ITQ-HB y Al-ITQ-DB.

Muestra	Cont.Org. <sup>a</sup>						
	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	CHN <sup>b</sup>	ΔTG <sup>c</sup>	Al <sup>a</sup>	Nº Lig./Al <sup>d</sup>
Al-ITQ-EB	21.9	3.9	0	25.8	38.1	27.8	0.20
Al-ITQ-HB	34.4	5.6	0.3	40.3	54.1	11.1	0.50
Al-ITQ-DB	44.3	7.4	0	51.7	61.0	17.3	0.30

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta la contribución del agua de hidratación. <sup>d</sup> Número de ligandos orgánicos por aluminio.

### ***Materiales L-MOF-EB, L-MOF-HB y L-MOF-DB***

La familia de materiales metal-orgánicos sintetizados en DMF/agua presenta el mayor contenido orgánico, aproximadamente un 60% en peso (Tabla 3.4). Este resultado se explica por la alta regularidad que se alcanzaría en la separación espacial entre asociaciones de sub-dominios unidimensionales, formados por los octaedros de aluminio y las cadenas orgánicas, localizadas en el espacio interlamilar, las cuales se distribuyen homogéneamente y en un elevado número. En este caso, las relaciones ligando/aluminio están próximas a uno, indicando la efectiva incorporación de los espaciadores orgánicos localizados entre las láminas individuales formadas (Figura 3.25).



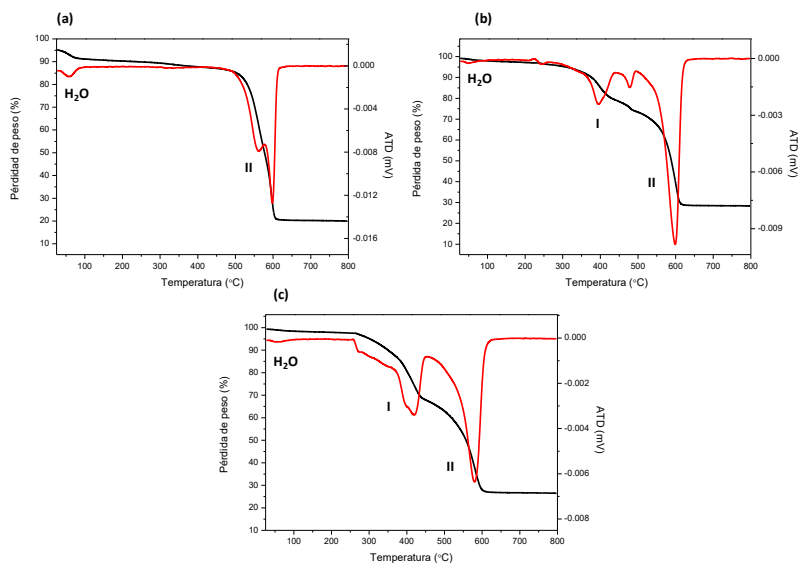
**Tabla 3.4.** Análisis elemental y químico de los materiales L-MOF-EB, L-MOF-HB y L-MOF-DB.

Muestra	Cont.Org. <sup>a</sup>						Nº Lig./Al
	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	CHN <sup>b</sup>	ΔTG <sup>c</sup>	Al <sup>a</sup>	
L-MOF-EB	61.5	5.6	0	67.1	84.4	9.0	1.7
L-MOF-HB	60.8	7.5	0	68.3	85.9	7.9	1.2
L-MOF-DB	64.4	9.0	0	73.4	83.8	6.9	1.1

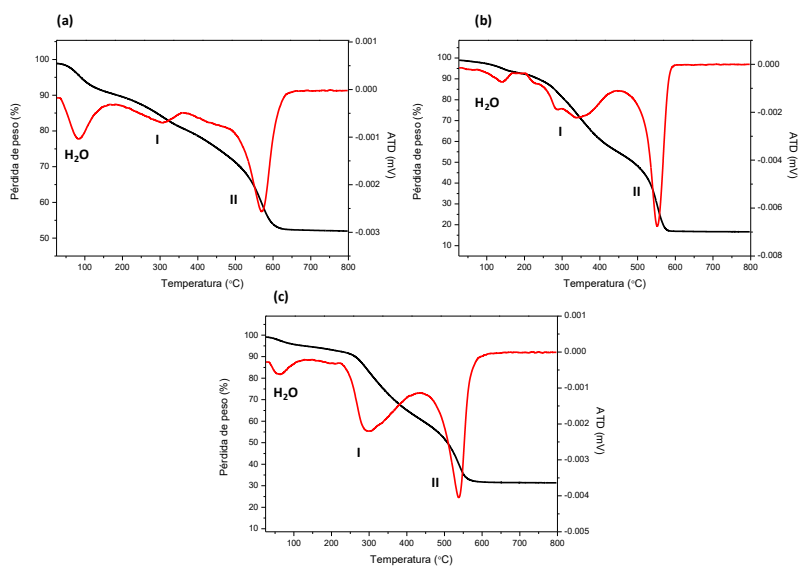
<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta la contribución del agua de hidratación. <sup>d</sup> Número de ligandos orgánicos por aluminio.

### 3.4.2.4 Análisis termogravimétrico

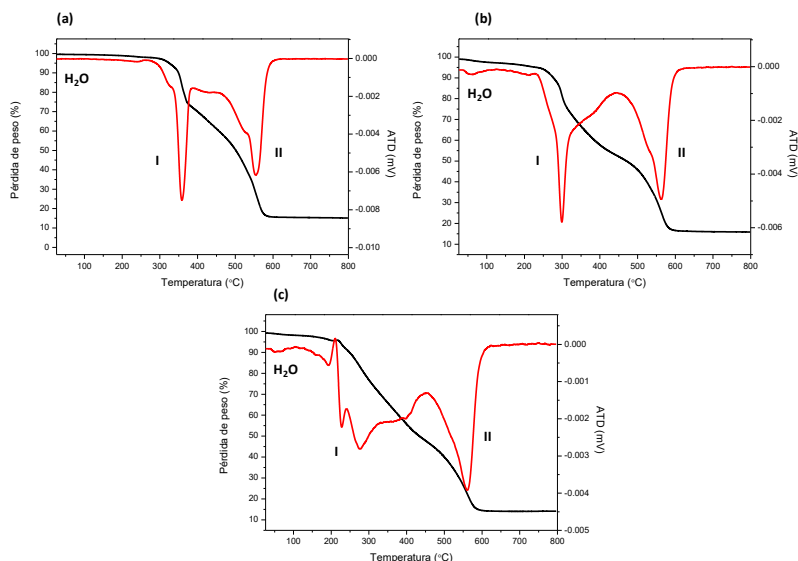
En las Figuras 3.29, 3.30 y 3.31 se muestran las curvas termogravimétricas y sus correspondientes derivadas de las diferentes familias de materiales metal-orgánicos preparados, donde se aprecia la cantidad de orgánico presente en los sólidos híbridos, así como su estabilidad térmica. En todos los casos se identificaron claramente dos pérdidas de peso, sin considerar la contribución del agua de hidratación ni las moléculas residuales de DMF usadas como disolvente en el proceso de síntesis, las cuales se detectan ambas en un rango de temperatura alrededor de 80-150°C. La primera pérdida de peso (I) fue asignada a la presencia de las cadenas hidrocarbonadas de los ligandos orgánicos monocarboxílicos empleados durante la síntesis, detectadas entre 300°C y 400°C. Además, la contribución del agua formada por la deshidratación de las unidades  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  presentes en las cadenas inorgánicas unidimensionales puede estar también incluida en esta primera pérdida de peso. Precisamente, este fenómeno asociado con la eliminación de oxígeno presente en los grupos octaédricos  $[\text{AlO}_6]$  explicaría el más elevado contenido orgánico detectado en el análisis termogravimétrico en comparación con el análisis elemental anteriormente descrito (Tablas 3.2, 3.3 y 3.4). La segunda pérdida de peso (II) se observa en el rango de temperatura entre 500°C y 600°C, asignada a los anillos aromáticos que forman el espaciador orgánico coordinado a los octaedros de aluminio que están presentes en todos los materiales metal-orgánicos aquí sintetizados.



**Figura 3.29.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-EB y (c) MIL-53(Al)-HB.



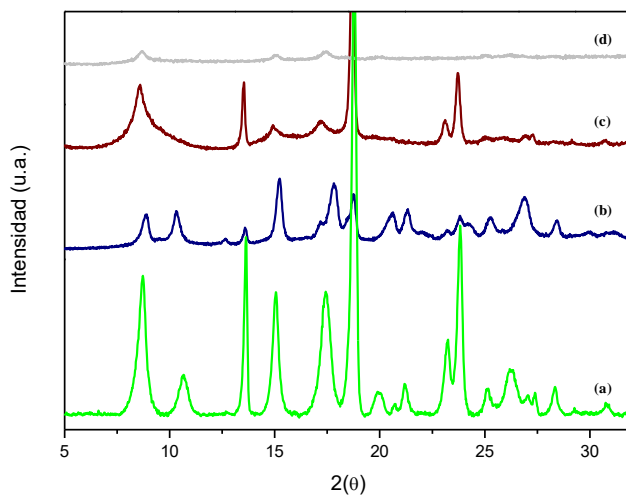
**Figura 3.30.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB.



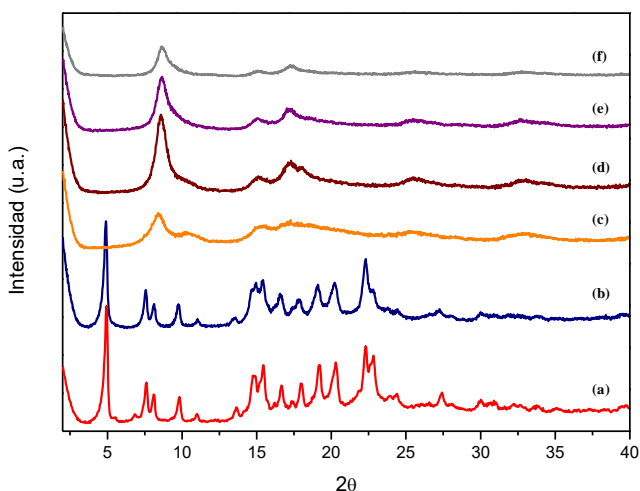
**Figura 3.31.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.

Además, la estabilidad de las muestras se analizó también por difracción de rayos X, sometiendo a los materiales metal-orgánicos a los mismos tratamientos térmicos a temperaturas crecientes. Para ello se analizaron como materiales modelo aquellos sintetizados con el espaciador orgánico cuya cadena alifática presenta siete átomos de carbono (HB) y que pueden exhibir tres sistemas diferentes de estructuración descritos a lo largo del presente capítulo.

Las Figuras 3.32 y 3.33 muestran los difractogramas de los materiales isoreciculares tipo MIL-53(Al) y de aquellos que exhiben un ordenamiento laminar, apreciándose que en ambos casos, los materiales son estables hasta temperaturas que oscilan entre 200°C y 300°C. A estas temperaturas se produce el colapso de la estructura basada en las especies oxo-hidróxidas de aluminio cuando los espaciadores orgánicos se van eliminando progresivamente. Por el contrario, la estabilidad de los materiales que exhiben una morfología mesoscópica fue menor debido a que los difractogramas pierden la banda de difracción (*100*), característica de los materiales con orden hexagonal a corto alcance, a temperaturas más bajas, inferiores siempre a 200°C.



**Figura 3.32.** Difractogramas del material MIL-53(Al)-HB a diferentes temperaturas: (a) sin tratar, (b) 200°C, (c) 300°C y (d) 400°C.

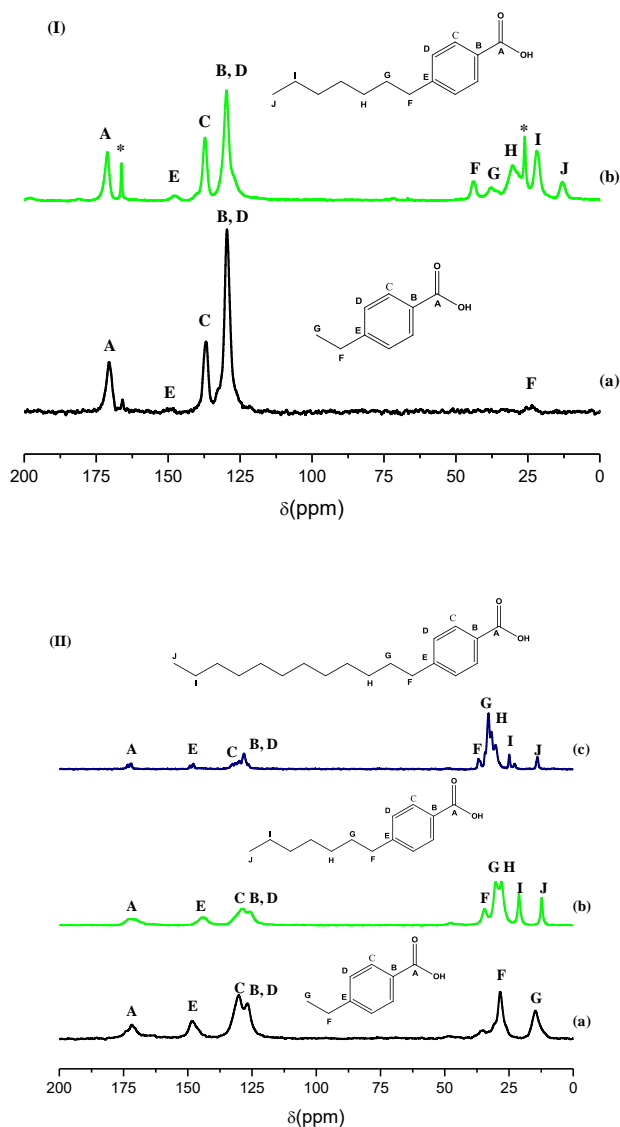


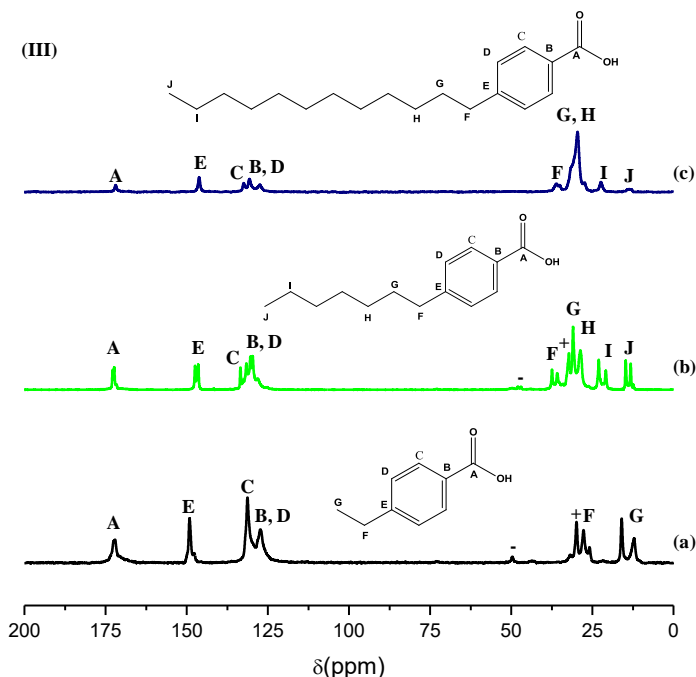
**Figura 3.33.** Difractogramas del material L-MOF-HB a diferentes temperaturas: (a) sin tratar, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C, (e) 350°C y (f) 400°C.

### 3.4.2.5 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales metal-orgánicos con diferentes niveles de estructuración se muestran en la Figura 3.34. En todos los casos se confirma la total integridad de los diferentes espaciadores orgánicos introducidos en su entramado estructural, así como su efectiva incorporación

durante el proceso de síntesis solvotermal. Como comparación, en la Figura 3.35 se muestra los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los ligandos orgánicos puros empleados en las síntesis de los materiales híbridos aquí descritos, los cuales permiten confirmar que los diferentes átomos de carbono que conforman los espaciadores orgánicos presentan similares desplazamientos químicos cuando son incorporados en la red de los materiales híbridos.

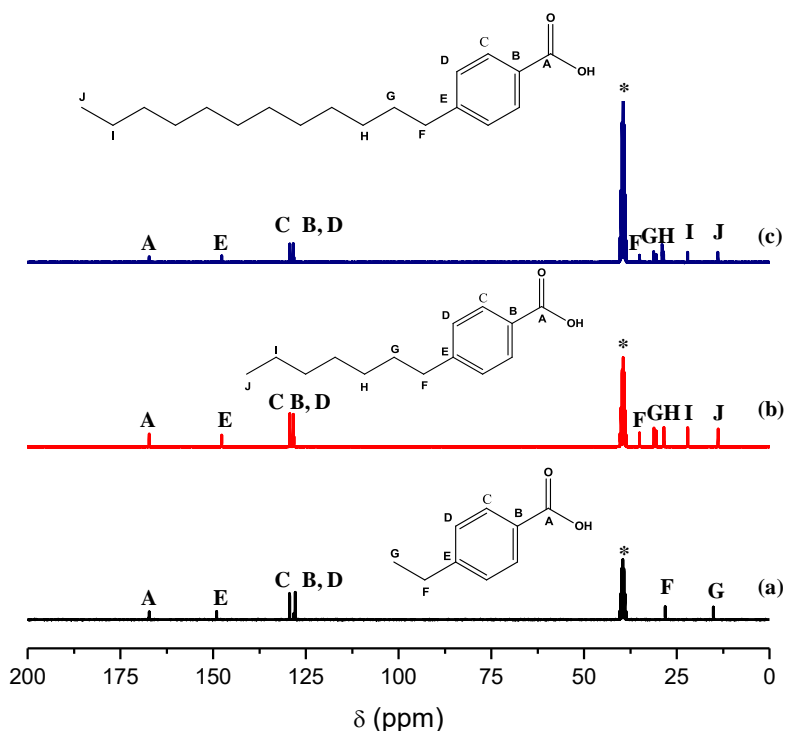




**Figura 3.34.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos con diferentes niveles de estructuración. (I) Estructuración isorecticular tipo MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al)-EB y (b) MIL-53(Al)-HB. (II) Estructuración mesoscopica: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB. (III) Estructuración laminar: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB. (-) MeOH. (+) DMF. (\*) Bandas de rotación.

Con estos resultados, se pueden asignar inequívocamente todos los átomos de carbono de la unidad orgánica, incluyendo los átomos presentes en las cadenas hidrocarbonadas unidas directamente a los anillos aromáticos. Específicamente, las señales de los átomos de carbono asignadas a los anillos aromáticos presentes en la estructura se observan en un rango entre 120 y 160 ppm. Además, se obtienen señales a mayor desplazamiento químico, alrededor de 170 ppm, las cuales son asociadas al átomo de carbono presente en el grupo monocarboxílico, es decir, el encargado de unirse de manera coordinada a la unidad inorgánica que permiten alcanzar los diferentes niveles de estructuración presente en los materiales híbridos. Por otra parte, los átomos de carbono asignados a los grupos  $-\text{CH}_2-$  que se encuentran formando la cadena alquílica de los moduladores orgánicos, muestran señales comprendidas entre 10 y 50 ppm. Además, se aprecia a través de los espectros analizados que al aumentar el número de átomos de carbono de las cadenas hidrocarbonadas, se incrementa la intensidad de las señales provenientes

de estos átomos de carbono, provocando una disminución relativa de las bandas asociadas a los anillos aromáticos de las unidades orgánicas debido a la mayor contribución de los átomos de la cadena alifática en la estructura metal-orgánica. Por todo ello, los grupos provenientes de las diferentes unidades orgánicas usadas durante el proceso de síntesis y ancladas coordinativamente a los octaedros de aluminio que actúan como nodos estructurales, permanecieron intactos al igual que su configuración química inicial preservando su composición, siendo incluidas finalmente en la estructura de los materiales metal-orgánicos.

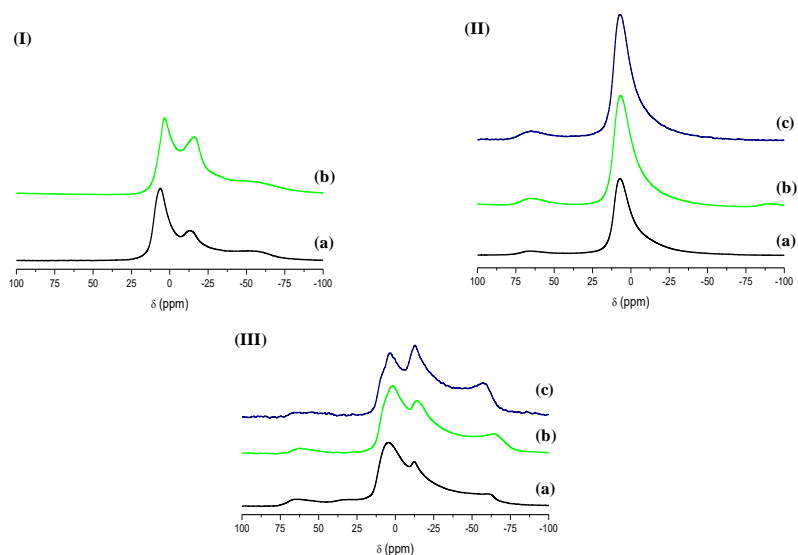


**Figura 3.35.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los diferentes espaciadores orgánicos puros empleados en la síntesis solvotermal: (a) ácido 4-etilbenzoico (EB), (b) ácido 4-heptilbenzoico (HB) y (c) ácido 4-dodecilbenzoico (DB). (\*) Bandas debidas al disolvente orgánico (DMSO).

Adicionalmente, se muestra en la Figura 3.36 los espectros de RMN BD/MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales metal-orgánicos obtenidos con diferentes niveles de estructuración. A partir de ellos se puede determinar el entorno químico del aluminio confirmándose que prácticamente todos los átomos de aluminio se

incorporan en la red estructural en posiciones octaédricas. Este hecho demostraría la formación de octaedros de aluminio que se asociarían para formar las cadenas inorgánicas presentes en los sub-dominios unidimensionales que componen los distintos materiales híbridos sintetizados. Para los materiales obtenidos en DMF, se aprecia como todos ellos presentan una banda bien definida centrada aproximadamente a 6.5 ppm, característica de las especies oxo-hidróxidas de aluminio (Figura 3.36(II)), mostrando un entorno octaédrico homogéneo.

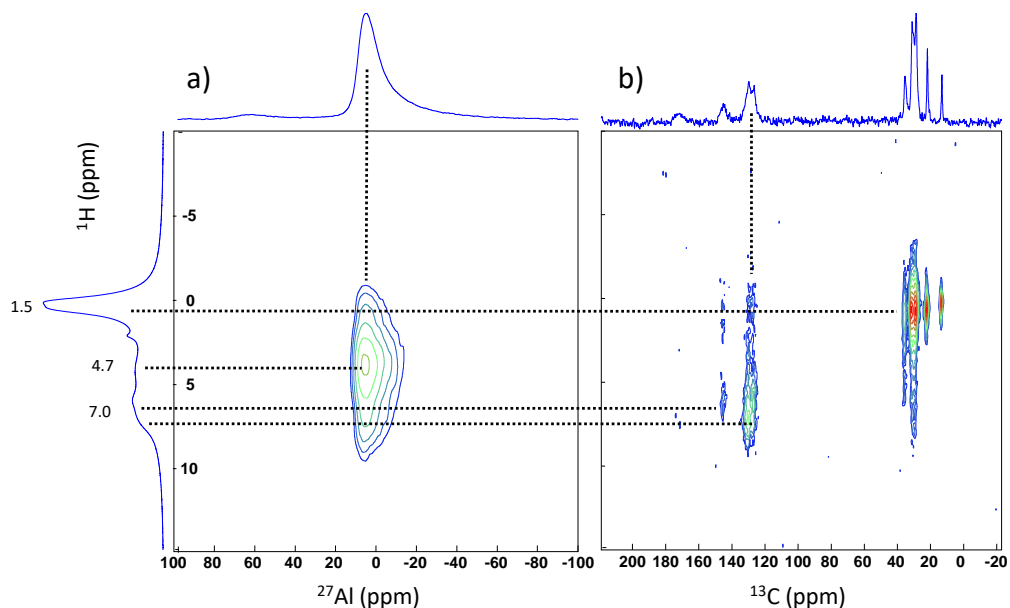
Por otro lado, los materiales sintetizados en presencia de agua y DMF/agua (Figura 3.36(I) y (III)) muestran señales superpuestas de aluminio, exhibiendo un carácter cuadrupolar. Este efecto es característico de átomos de aluminio octaédricos solvatados que interactúan con las moléculas de agua presentes en el medio de síntesis, favoreciendo la obtención de bandas de resonancias anchas debido a que se produce un gradiente eléctrico en los nodos estructurales de aluminio.<sup>[51]</sup>



**Figura 3.36.** Espectros de RMN BD/MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales híbridos obtenidos con diferentes niveles de estructuración. (I) Estructuración isorecticular tipo MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al)-EB y (b) MIL-53(Al)-HB. (II) Estructuración mesoscópica: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB. (III) Estructuración laminar: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.



Además, se llevó a cabo la medida de RMN en dos dimensiones (2D) de los espectros de  $^1\text{H}$  con  $^{27}\text{Al}$  y  $^1\text{H}$  con  $^{13}\text{C}$ , confirmándose la proximidad existente entre los nodos de aluminio y los átomos de carbono de los anillos aromáticos y de la cadena alifática del espaciador orgánico empleado (Figura 3.37). En concreto, dicho experimento se realizó para el material Al-ITQ-HB, mostrando una correlación entre los protones del anillo aromático y de la cadena alquílica del ligando 4-heptilbenzoato a 7 ppm y 1.5 ppm, respectivamente, con la señal 6.5 ppm de los nodos de aluminio octaédrico. Este resultado implicaría la efectiva formación de las unidades 1D orgánicas-inorgánicas (Esquema 3.1) como sub-unidades estructurales, que se asociarían entre ellas para formar los diferentes materiales tipo MOF aquí obtenidos en función de las condiciones de síntesis utilizadas.

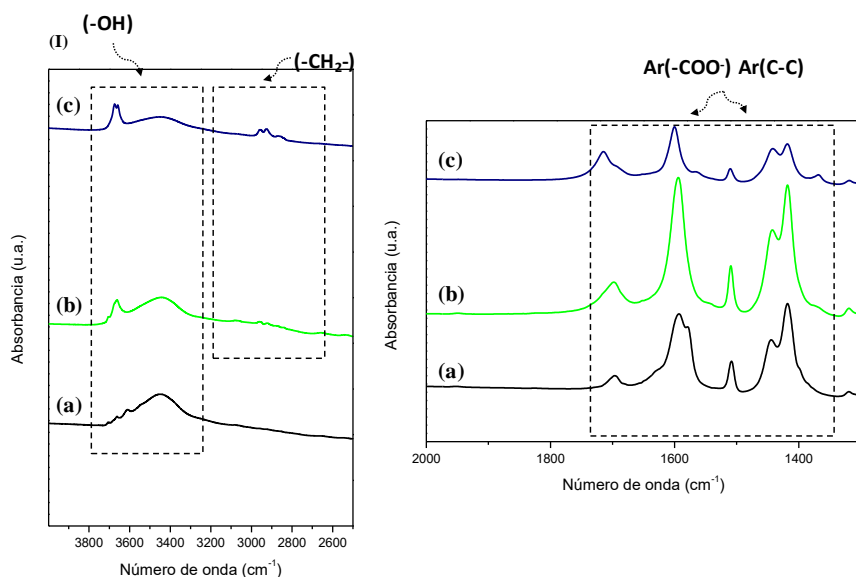


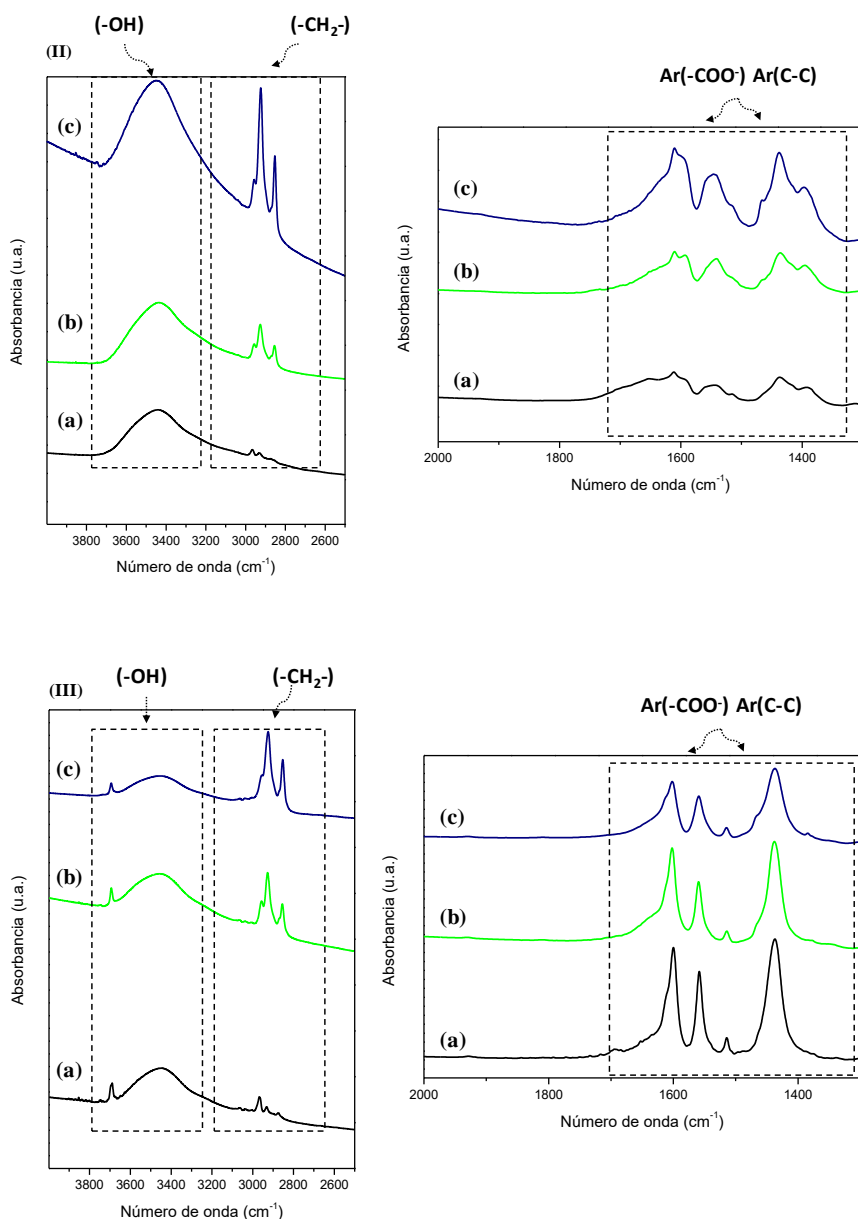
**Figura 3.37.** Espectros de RMN 2D: (a)  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  y (b)  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (HETCOR) RMN CP-MAS para el material Al-ITQ-HB.

### 3.4.2.6 Espectroscopía infrarroja

La integridad de las unidades orgánicas usadas como espaciadores incluidas en la estructura de los materiales híbridos sintetizados se corroboró, adicionalmente, a través de la espectroscopía de infrarrojo (Figura 3.38). La

presencia de las cadenas alifáticas (C-H) presentes en los ligandos orgánicos (etil, heptil y dodecil) se confirman por las diferentes bandas de vibración que se aprecian alrededor de los  $3000\text{ cm}^{-1}$ , donde es posible identificar tres bandas específicas situadas aproximadamente a  $2983$ ,  $2953$  y  $2885\text{ cm}^{-1}$  asociadas a los grupos  $-\text{CH}_2-$ . Los espectros de infrarrojo también muestran la presencia de la banda asociada a las vibraciones *stretching* en el rango  $3600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  que correspondería con los grupos hidroxilos ( $-\text{OH}$ ), asociados al agua de hidratación y a las unidades estructurales oxo-hidróxidas de aluminio ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ). Además, es posible identificar las bandas debida a los grupos carbonilos de los ligandos orgánicos anclados a las unidades octaédricas de aluminio, estando localizados en el rango entre  $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ . Además, es posible identificar las bandas asociadas a las vibraciones *stretching* asimétricas asociadas a la presencia de anillos aromáticos y grupos carboxílicos incluidos en la red orgánica-inorgánica. En definitiva, la espectroscopía infrarroja verifica la presencia e integridad de los espaciadores orgánicos que forman la estructura híbrida, confirmando también las conclusiones obtenidas a través de la resonancia magnética nuclear.

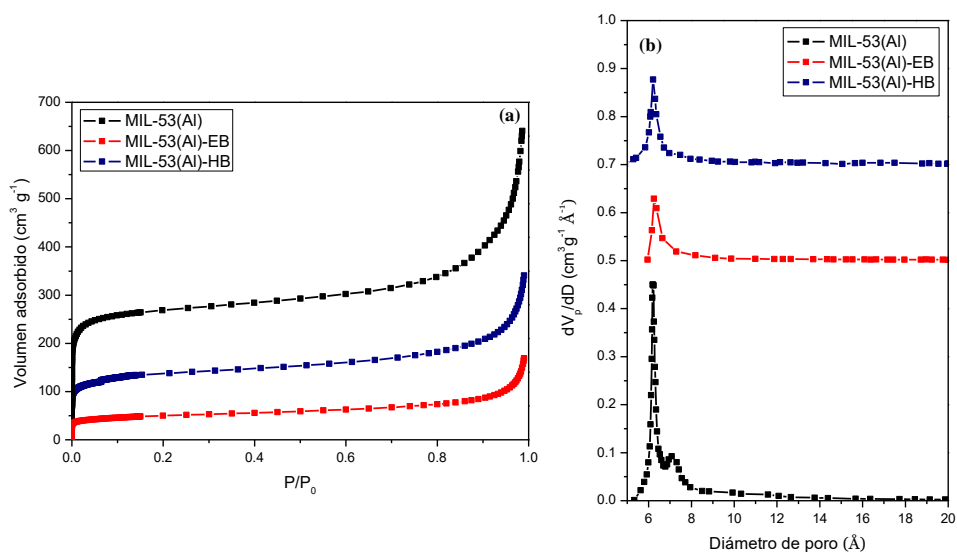




**Figura 3.38.** Espectros de infrarrojo de los materiales híbridos con diferentes niveles de estructuración. (I) Estructuración isorecticular tipo MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-EB y (c) MIL-53(Al)-HB. (II) Estructuración mesoscópica: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB. (III) Estructuración laminar: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.

### 3.4.2.7 Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los materiales metal-orgánicos sintetizados se analizaron a través de las isothermas de adsorción de argón. En la Figura 3.39 se muestran dichas isothermas y la distribución de tamaño de poro para los materiales con una estructura más parecida a una red 3D, los cuales fueron sintetizados en presencia de agua como medio de síntesis, presentando una topología tipo MIL-53(Al). Las isothermas obtenidas fueron de tipo I, características de materiales microporosos. En detalle, los datos mostrados en la Tabla 3.5 reflejan como la superficie específica BET aumenta al incrementar la cadena hidrocarbonada del espaciador orgánico empleado, lo cual indicaría que cuando interviene en el proceso solvothermal la cadena alifática que contiene solo dos átomos de carbono las unidades unidimensionales se encuentran lo suficientemente próximas entre sí que dificultan la adsorción del gas de medida.



**Figura 3.39.** (a) Isothermas de adsorción de argón y (b) Distribución del diámetro de poro estimado por el método de Horvath-Kawazoe de los diferentes materiales con topología MIL-53(Al).

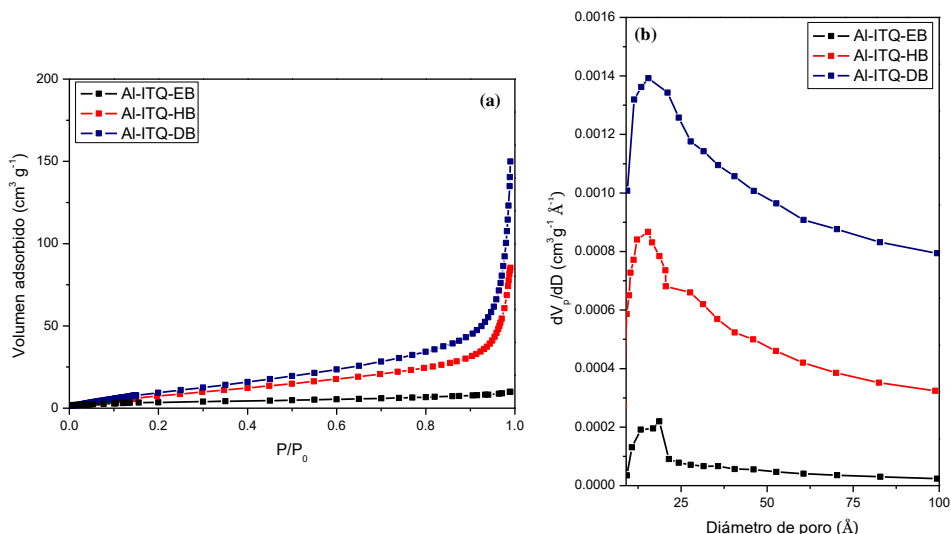
Una situación opuesta ocurre cuando se utiliza un espaciador orgánico dicarboxílico generando una estructura metal-orgánica de mayor porosidad, como en el caso del MOF convencional MIL-53(Al). Además, en la Figura 3.39b se muestra la distribución del tamaño de poro de esta familia de materiales híbridos, presentando un tamaño medio de poro de aproximadamente 6 Å, asociado a la

microporosidad característica de este tipo de estructuras más compactas que hacen referencia al empaquetamiento espacial que debe de producirse entre sus unidades de estructura.

**Tabla 3.5.** Área superficial y volumen de poro estimados a partir de la isoterma de adsorción de argón para los materiales metal-orgánicos tipo MIL-53(Al).

Muestra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
MIL-53(Al)	715	0.82
MIL-53(Al)-EB	141	0.21
MIL-53(Al)-HB	383	0.43

En la Figura 3.40 y en la Tabla 3.6 se muestran las propiedades texturales de los materiales metal-orgánicos que hemos considerado mesoscópicos, en los que, de manera general, se aprecia una baja área superficial independientemente del espaciador orgánico empleado. Este comportamiento podría ser debido a la reducida cristalinidad alcanzada y al bajo orden estructural que presentan este tipo de materiales híbridos (Figura 3.21).



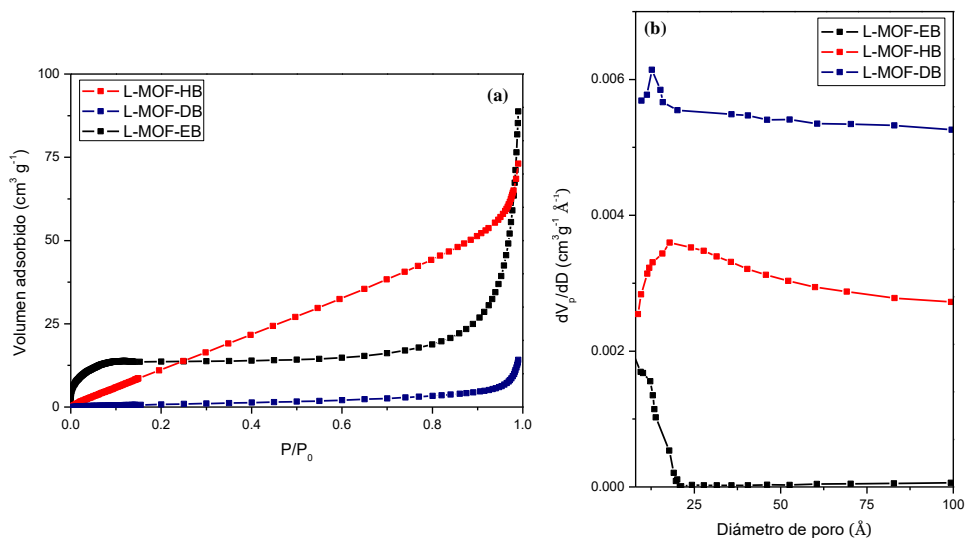
**Figura 3.40.** (a) Isothermas de adsorción de argón y (b) Distribución del diámetro de poro estimado por el método de Horvath-Kawazoe de los diferentes materiales híbridos mesoscópicos.

Además, otra causa de los bajos valores obtenidos, en cuanto a la superficie específica y volumen poroso, puede estar relacionado con la elevada concentración de contenido orgánico que poseen los materiales en su estructura y la posibilidad de que se bloqueen las cavidades porosas. Por otra parte, su elevado carácter hidrofóbico, impide la correcta adsorción del gas empleado para la determinación de las propiedades texturales. En la Figura 3.40b se aprecia una distribución del diámetro de poro medio para esta familia de sólidos centrado entre 20-25 Å, favorecido por el efecto micelar que ocurre durante el proceso de síntesis y que proporciona el carácter mesoporoso exhibido por este tipo de estructuración.

**Tabla 3.6.** Área superficial y volumen de poro estimados a partir de la isoterma de adsorción de argón para los materiales metal-orgánicos mesoscópicos.

<b>Muestra</b>	<b><math>S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})</math></b>	<b><math>V_{\text{Total}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})</math></b>
Al-ITQ-EB	11	0.01
Al-ITQ-HB	30	0.10
Al-ITQ-DB	46	0.19

Por otro lado, se aprecia también una baja capacidad de adsorción de los materiales híbridos laminares (Figura 3.41), obteniéndose valores bajos de la superficie específica BET y del volumen poroso libre (Tabla 3.7). En concreto, el área superficial alcanza su máximo cuando se usa el ligando orgánico con siete átomos de carbono. No obstante, la elevada concentración de fragmentos orgánicos en el espacio interlamilar dificulta la adsorción adecuada del gas de medida que sirve para determinar con exactitud sus propiedades texturales.



**Figura 3.41.** (a) Isotermas de adsorción de argón y (b) Distribución del diámetro de poro estimado por el método de Horvath-Kawazoe de los diferentes materiales híbridos laminares.

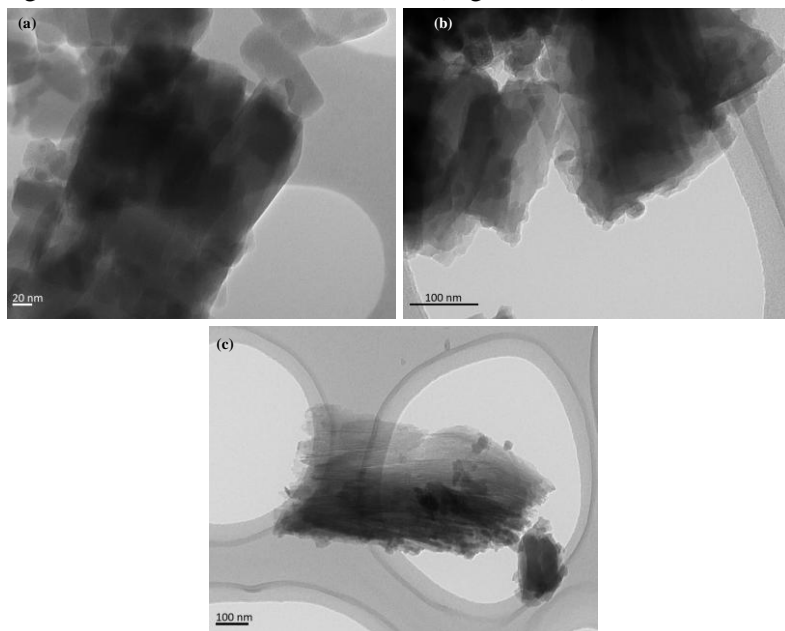
Además, la elevada naturaleza hidrofóbica, impediría la correcta adosorción del gas entre las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas. Se puede comprobar por la distribución del diámetro de poro que estos están centrados mayoritariamente entre 20-25 Å, siendo este valor indicativo de la presencia de galerías formadas entre las cadenas inorgánicas de aluminio y los fragmentos alquílicos localizados en el espacio interlaminar.

**Tabla 3.7.** Área superficial y volumen de poro estimados a partir de la isoterma de adsorción de argón para los materiales metal-orgánicos laminares.

Muestra	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$
L-MOF-EB	35	0.11
L-MOF-HB	70	0.09
L-MOF-DB	4	0.02

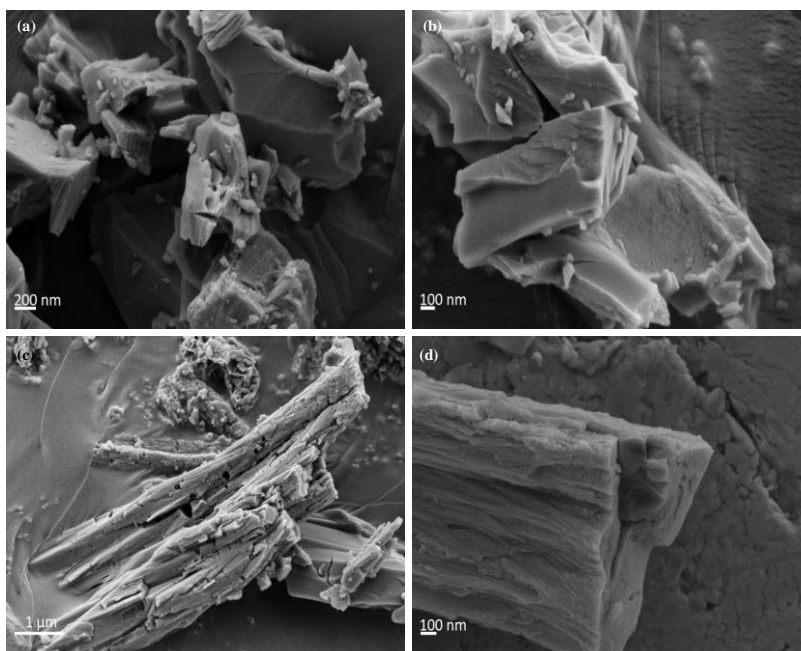
### 3.4.2.8 Microscopía electrónica

Las hipótesis en relación a la estructura de las diferentes familias de los materiales metal-orgánicos sintetizados que se han ido discutiendo y estableciendo previamente, vienen apoyadas por la morfología observada para todos ellos a través de las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (*TEM*, *Transmission Electron Microscopy*) y por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (*FESEM*, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*). La Figura 3.42 muestra las imágenes obtenidas por TEM de los materiales híbridos isoreticulares al MOF convencional MIL-53(Al), obtenidos en presencia de espaciadores orgánicos aromáticos monocarboxílicos que presentan una cadena alifática en posición *para*, usando solamente agua como disolvente en el medio de síntesis solvotermal. En este caso, se observa la formación de cristales con tamaño y topología similares al material convencional 3D MIL-53(Al), detectándose una cierta estratificación en su superficie. Este fenómeno podría ser indicativo de la asociación existente entre sub-dominios unidimensionales que se ensamblan entre sí generando una morfología con aspecto más compacto. Las características morfológicas descritas para esta clase de materiales se observaron también a través de las imágenes obtenidas mediante FESEM (Figura 3.43).



**Figura 3.42.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos isoreticulares al MOF MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al)-EB y (b) y (c) MIL-53(Al)-HB.

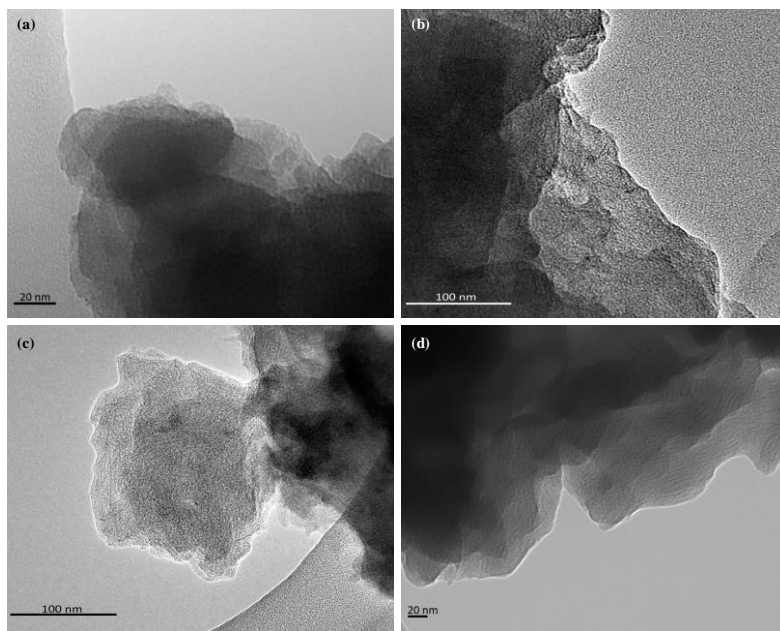




**Figura 3.43.** Imágenes FESEM para los materiales metal-orgánicos isorecticulares al MOF MIL-53(Al): (a) y (b) MIL-53(Al), (c) MIL-53(Al)-EB y (d) MIL-53(Al)-HB.

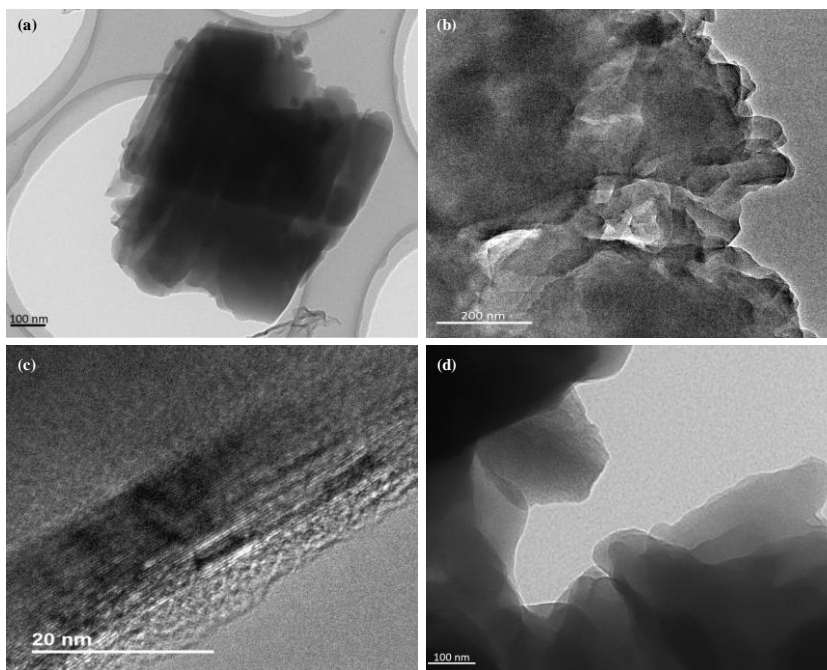
Los materiales sintetizados en presencia de DMF como único solvente en el medio de síntesis se analizaron también por TEM (Figura 3.44). Las imágenes muestran cristales que presentan baja cristalinidad y una morfología irregular, indicando una reducida homogeneidad y una estructuración no ordenada. Aunque se puede llegar a apreciar un orden a largo alcance, es difícil detectar la presencia de cavidades mesoporosas libres debido a la inestabilidad que presentan las unidades orgánicas al ser expuestas al haz de electrones del microscopio que provocan la destrucción parcial del sólido. No obstante, es posible apreciar cavidades mesoporosas distribuidas de manera poco homogénea a lo largo de los cristales observados. En concreto, las imágenes obtenidas muestran la presencia de áreas formadas por pequeñas láminas que evidencian la formación de subestructuras laminares provenientes de la asociación de las unidades de construcción unidimensionales. Por lo tanto, este tipo de materiales híbridos exhiben una particular morfología donde nanoláminas metal-orgánicas probablemente se ensamblan alrededor de estas mesocavidades no ordenadas. Sin embargo, la baja periodicidad estructural que muestran este tipo de sólidos puede dificultar la

detección de los sub-dominios unidimensionales a través de la microscopía electrónica.



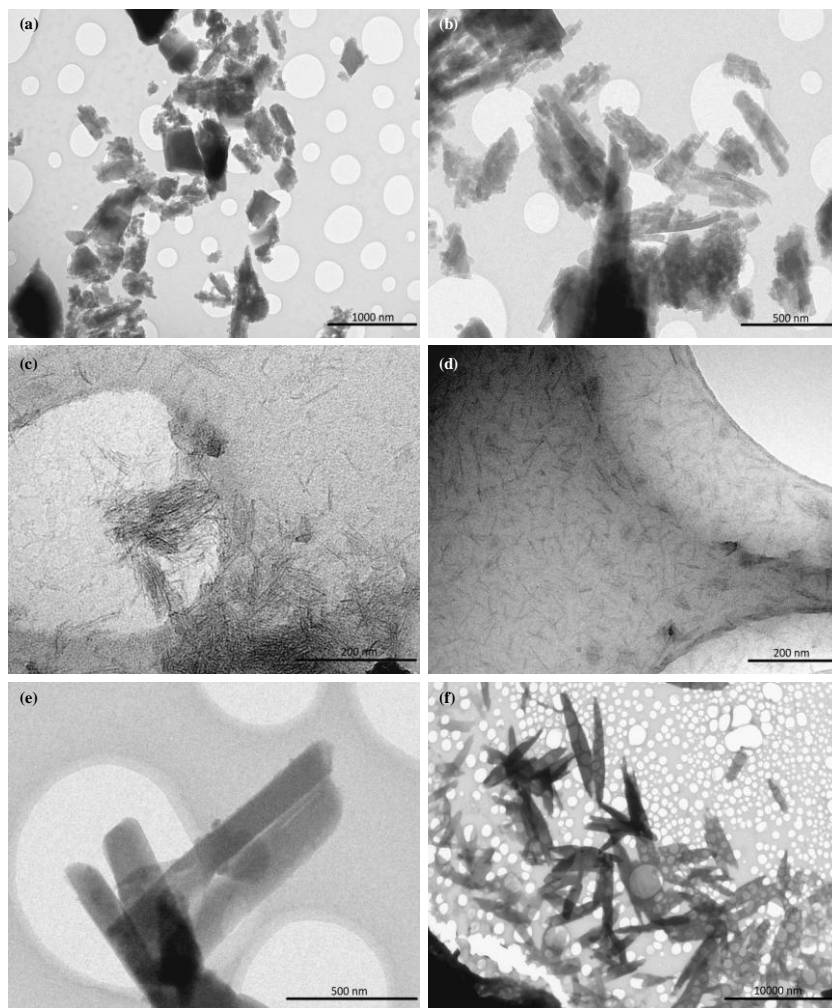
**Figura 3.44.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos mesoscópicos: (a) Al-ITQ-EB, (b) y (c) Al-ITQ-HB y (d) Al-ITQ-DB.

La naturaleza laminar de los materiales híbridos obtenidos en el caso de que se utilicen una mezcla DMF/agua como medio de síntesis se confirmó a través de las imágenes obtenidas por TEM (Figura 3.45). En particular, la muestra que contiene cadenas de siete átomos de carbono en su unidad orgánica (L-MOF-HB) exhibe cristales de mayor tamaño formados por pequeños cristales con morfología laminar los cuales están aglomerados, siendo incluso posible observar las láminas individuales que componen dicho cristal (Figura 3.45c). En el caso de los materiales híbridos preparados con el espaciador orgánico de cadena más corta (L-MOF-EB), existe una mayor dificultad a la hora de detectar esta morfología laminar debido probablemente a la más que probable coexistencia entre sub-estructuras laminares y otras más compactas típicamente observadas para el material convencional MIL-53(Al).



**Figura 3.45.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos laminares: (a) L-MOF-EB, (b) y (c) L-MOF-HB y (d) L-MOF-DB.

La presencia de sub-dominios estructurales en las diferentes redes que conforman los materiales híbridos aquí expuestos, debido a la existencia de unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas que se basan en la asociación de nodos de aluminios octaédricos separados por el espaciador orgánico, se confirman a través de diferentes tratamientos post-síntesis de los sólidos sintetizados con disolventes de distinta polaridad (metanol, diclorometano (DCM), dietiléter (DEE) o tolueno). Las soluciones obtenidas se analizaron por TEM (Figura 3.46), confirmando la presencia de pequeñas nanoestructuras unidimensionales aisladas, generadas después de la expansión y exfoliación de las estructuras metal-orgánicas iniciales.



**Figura 3.46.** Imágenes TEM de las dispersiones de los materiales metal-orgánicos exfoliados: (a) y (b) MIL-53(Al)-EB exfoliado con dietiléter; (c) Al-ITQ-EB y (d) Al-ITQ-HB exfoliados con diclorometano; (e) L-MOF-EB y (f) L-MOF-DB exfoliados con dietiléter.

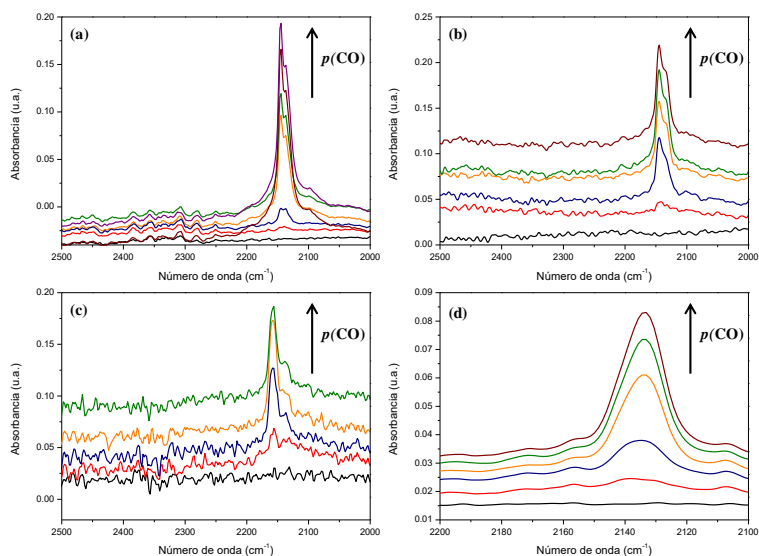
Sin embargo, la estabilidad y durabilidad de las suspensiones coloidales generadas es dependiente de las características físico-químicas de la estructura metal-orgánica y de la naturaleza del disolvente empleado. Específicamente, los materiales con estructura tipo MIL-53(Al) se expandieron solo parcialmente en metanol y DEE, estando en consonancia este resultado ya que poseen una estructura más compacta y con menor capacidad de expansión. Por el contrario, estructuras menos compactas como son las obtenidas en presencia de DMF o

mezclas DMF/agua (fases mesoscópica y laminar, respectivamente) fueron capaces de exfoliarse fácilmente en metanol, DEE o DCM. Además, se observó como al usar tolueno como disolvente no se produjo el fenómeno observado con los otros disolventes, debido probablemente a su elevada naturaleza hidrofóbica. La presencia de sub-dominios hidrofóbicos e hidrofílicos homogéneamente distribuidos en las redes metal-orgánicas puede explicar la elevada capacidad que poseen los disolventes orgánicos con elevada polaridad y constante dieléctrica para poder penetrar y exfoliar las unidades unidimensionales que constituyen los materiales híbridos sintetizados. La posibilidad de aislar estas sub-unidades unidimensionales a través de un proceso de exfoliación permitiría su utilización para la formación de otro tipo de nanomateriales o nanocomposites al combinarse con otras sub-estructuras.

#### 3.4.2.9 Determinación de la presencia de centros ácidos

La acidez Lewis de los diferentes materiales metal-orgánicos hasta aquí comentados se analizaron por espectroscopía infrarroja mediante la adsorción de CO (Figura 3.47). Específicamente, la adsorción de este gas a bajas temperaturas (100 K) sirve como molécula sonda para obtener información sobre la presencia de este tipo de acidez en los materiales obtenidos. Para ello se analizaron bajo esta técnica el material convencional MIL-53(Al), los de cadena alifática intermedia para las estructuras isorecticular y mesoscópica (MIL-53(Al)-HB y Al-ITQ-HB, respectivamente) y el material híbrido laminar con el espaciador orgánico de cadena corta (L-MOF-EB), ya que en este último caso fue imposible obtener una pastilla compacta de las dimensiones necesarias para la correcta medición debido a la elevada carga orgánica y al alto carácter hidrofóbico de la muestra que presenta la cadena de siete átomos de carbono en el espaciador orgánico.

En todos los casos, se observó una banda de adsorción a valores próximos a  $2150\text{ cm}^{-1}$ , indicando la presencia en las estructuras híbridas de centros que presentan acidez Lewis débil. Además, se corroboró la presencia de los mismos por la paulatina desaparición de esta banda cuando se tratan las muestras a 100 K a vacío en ausencia de CO, confirmando que existe interacción entre el CO y los centros ácidos.



**Figura 3.47.** Espectros de infrarrojo al incrementar la cantidad de CO adsorbido a baja temperatura (100 K): (a) MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-HB, (c) Al-ITQ-HB y (d) L-MOF-EB.

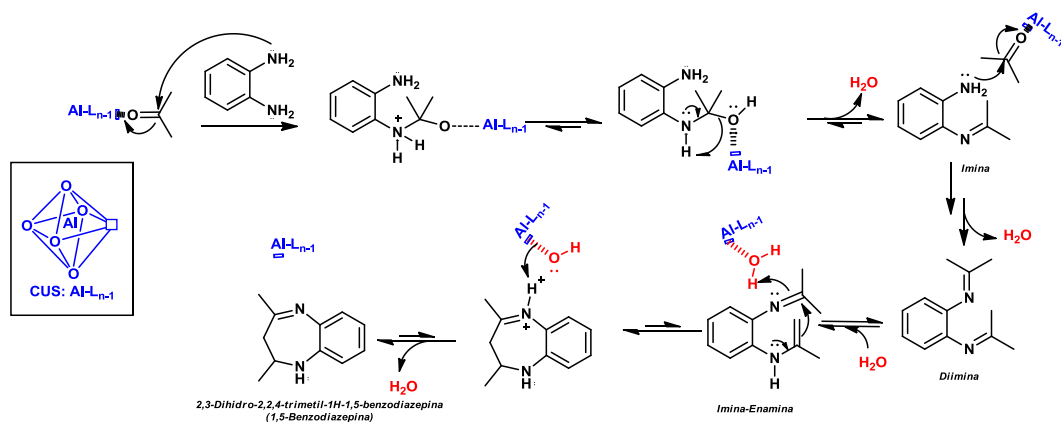
### 3.4.3 Evaluación catalítica

En este apartado se contempla la posibilidad de emplear las familias de materiales metal-orgánicos aquí sintetizadas, basadas en unidades unidimensionales, como catalizadores ácidos. El empleo de materiales metal-orgánicos que presentan defectos (*CUS*, *Coordinatively Unsaturated Sites*) en su red estructural está siendo de gran relevancia en los últimos años para llevar a cabo diferentes procesos catalíticos de interés. Este fenómeno se basa en la existencia de una posición de coordinación libre o vacante en las unidades de construcción inorgánicas. En el caso de los MOFs, los nodos inorgánicos pueden estar débilmente coordinados a sus ligandos, siendo fácilmente eliminados algunos de ellos sin que se produzca el colapso de la estructura cristalina de la que forma parte. En los materiales aquí estudiados, el uso de espaciadores orgánicos específicos monocarboxílicos en el proceso solvotermal favorecerían dejar libres ciertas posiciones en la unidad de estructura inorgánica. Por todo ello, es posible observar la presencia de centros con acidez Lewis en esta clase de materiales híbridos gracias a la presencia de CUS en su estructura. Como se ha discutido anteriormente, una de las principales características de este tipo de materiales es que poseen la capacidad de variar sus propiedades estructurales y texturales, lo cual

permitiría obtener estructuras donde la cantidad y dispersión de los CUS puede ser modificada, proporcionando comportamientos catalíticos muy diferentes en el proceso reactivo en los que intervengan.<sup>[52]</sup>

Como está descrito en múltiples ejemplos en la bibliografía, los materiales metal-orgánicos pueden ser catalíticamente activos en un amplio rango de reacciones para obtener productos de química fina, y en general, para preparar moléculas de alto valor añadido.<sup>[53]</sup> Por lo tanto, teniendo en cuenta las características texturales y estructurales de los materiales híbridos aquí sintetizados, se ha estudiado la capacidad de los mismos como catalizadores para la producción de benzodiazepinas. Esta clase de productos son ampliamente usados en la industria farmacéutica teniendo aplicaciones terapéuticas, empleándose como anticonvulsivos, analgésicos, sedantes, antidepresivos y como agentes hipnóticos. Además, los derivados de estos compuestos son útiles como colorantes en fibras acrílicas y son un valioso intermedio en la síntesis de triazolo-, oxadiazol-, oxazino- y furanobenzodiazepinas. Generalmente, las benzodiazepinas son sintetizadas a través de la condensación entre la 1,2-fenilendiamina y compuestos carbonilos en presencia de catalizadores que exhiben acidez de Lewis.<sup>[54]</sup> Tomando en consideración lo anteriormente descrito, se procedió a estudiar la capacidad catalítica de los materiales híbridos MIL-53(Al)-HB, Al-ITQ-HB y L-MOF-HB, para comprobar el efecto que puede llegar a tener la diferente estructuración de cada uno de ellos en la condensación cíclica de la 1,2-fenilendiamina con acetona para obtener 2,3-dihidro-2,2,4-trimetil-1H-1,5-benzodiazepina (también conocido como 1,5-benzodiazepina), (Esquema 3.3).

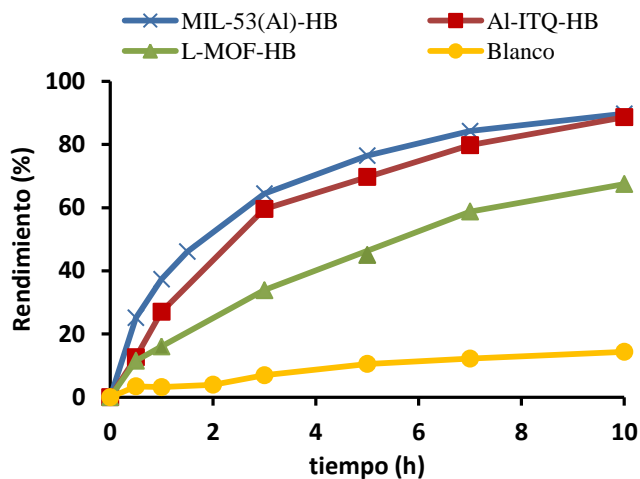
En un principio, se llevó a cabo la reacción usando el material MIL-53(Al)-HB como catalizador, donde se aprecia la rápida formación de una imina como intermedio de reacción (N-(1-metiletileno)-1,2-bencenodiamina, Esquema 3.3). En un segundo paso, esta imina intermedia reacciona lentamente con la acetona para dar lugar a su correspondiente diimina, la cual tras el intercambio de hidrógeno en las posiciones 1,3 da lugar a una imina-enamina que se cicla fácilmente para formar la 1,5-benzodiazepina (Esquema 3.3).<sup>[55]</sup> Además, la reacción produce en menor medida la directa ciclación de la imina intermedia para dar el compuesto 2-metil-1,4-dihidroquinoxalina, obteniéndose ésta como único subproducto del proceso catalítico.



**Esquema 3.3.** Mecanismo para la formación de la 1,5-benzodiazepina.

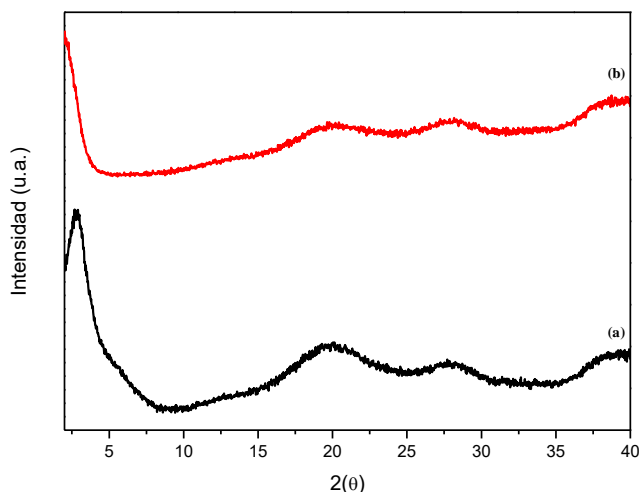
Las cinéticas de reacción al emplear los tres materiales metal-orgánicos se muestran en la Figura 3.48, observándose un comportamiento catalítico similar para los materiales MIL-53(Al)-HB y Al-ITQ-HB. Por el contrario, tanto la velocidad inicial de reacción como el rendimiento final a producto a las 10 horas de reacción son considerablemente menores cuando se emplea el sólido laminar L-MOF-HB como catalizador. Más concretamente, se obtuvieron rendimientos a productos de un 90, 88 y 68%, observándose como una reducida parte de la imina intermedia permanece al final de la reacción con un rendimiento del 4, 8 y 16% para los materiales MIL-53(Al)-HB, Al-ITQ-HB y L-MOF-HB, respectivamente. La reducida velocidad de reacción obtenida para el catalizador L-MOF-HB se atribuyó al alto contenido orgánico incluido en su estructura, el cual está posicionado en el espacio interlaminar, provocando problemas difusionales e impidiendo la llegada de los sustratos a los centros activos del material.





**Figura 3.48.** Resultados de la actividad catalítica para la producción de la 1,5-benzodiazepina con los materiales: MIL-53(Al)-HB (x), Al-ITQ-HB (■) y L-MOF-HB (▲). Blanco de reacción (●).

Por otro lado, se comprueba la baja estabilidad que presenta el material mesoscópico Al-ITQ-HB en las condiciones de reacción utilizadas, ya que tal y como se muestra en los difractogramas de rayos X de la Figura 3.49, la estructuración del material metal-orgánico no se conserva tras un solo uso de reacción.



**Figura 3.49.** Difractogramas de rayos X del material híbrido Al-ITQ-HB: (a) fresco y (b) después del primer uso de reacción.

Además, también se estudió el comportamiento catalítico del material convencional 3D MIL-53(Al), el cual contiene en su red estructural un ligando orgánico de menor dimensión (ácido tereftálico). Con este MOF 3D se alcanzaron elevadas conversiones para la producción de la 1,5-benzodiazepina, obteniéndose rendimientos similares al mostrado por el material isorecticular MIL-53(Al)-HB (Tabla 3.8), estando en consonancia con la mayor similitud que presentan ambas estructuras.

**Tabla 3.8.** Rendimientos, selectividades y velocidades iniciales para la producción de la 1,5-benzodiazepina<sup>a</sup>.

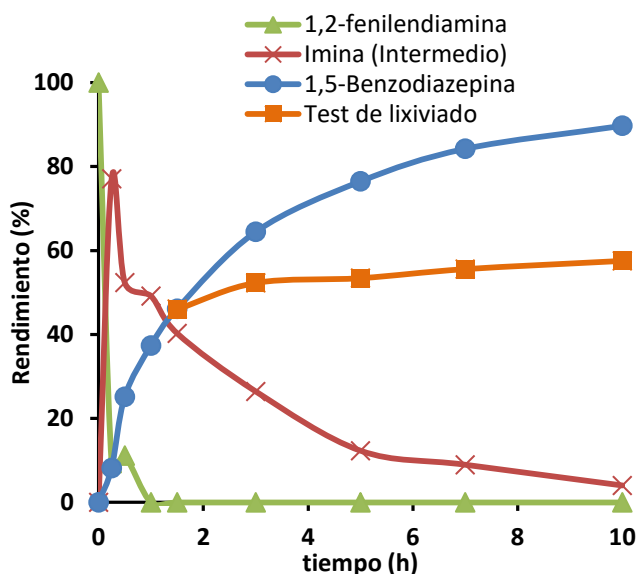
Catalizador	Rendimientos			Selectividad [%]	r <sub>0</sub> [mol·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> ]
	1,5-Benzodiazepina [%]	Imina [%]	Subproducto [%] <sup>b</sup>		
<b>MIL-53(Al)-HB</b>	90	4	6	90	0.30
<b>Al-ITQ-HB</b>	88	8	4	88	0.19
<b>L-MOF-HB</b>	68	16	16	68	-
<b>MIL-53(Al)</b>	87	8	1	90	0.23
<b>Ácido 4-heptilbenzoico (5 mol%)</b>	45	37	8	50	-
<b>Blanco</b>	14	56	15	16	-

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Diamina (0.5 mmol), acetona (10 mmol), 14 mol % Al, 65°C, 10 h.

<sup>b</sup> 2-Metil-1,4-dihidroquinoxalina.

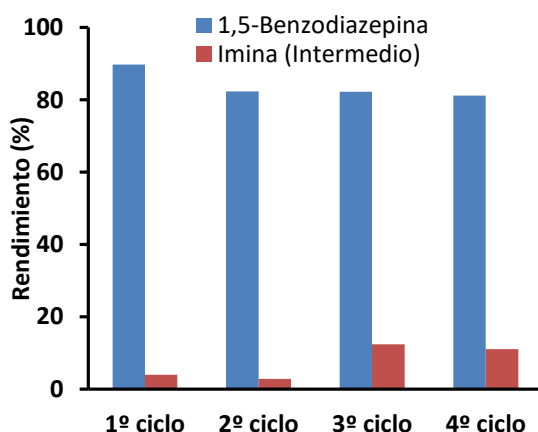
Estos resultados muestran la importancia de las propiedades hidrofóbicas/hidrofílicas de los catalizadores al igual que el tipo de morfología que exhiben sus estructuras y la accesibilidad de sus centros activos.<sup>[56]</sup> La importancia de la elevada actividad catalítica y selectividad alcanzada por el material MIL-53(Al)-HB para la producción de la 1,5-benzodiazepina radica en que se obtienen conversiones y selectividades comparables con otros tipos de materiales convencionales tales como zeolitas microporosas que contienen aluminio o materiales mesoporosos tipo M41S, los cuales fueron probados en condiciones similares como se describe en la bibliografía.<sup>[57]</sup>

Con el objeto de profundizar en el comportamiento de este material metal-orgánico, se realizó el estudio del lixiviado del mismo (*leaching*), el cual consiste en la separación del catalizador sólido mediante filtración a los 90 minutos de reacción y, a continuación, se sigue el proceso reactivo sin el mismo. Como se aprecia en la Figura 3.50, se obtiene un ligero incremento en el rendimiento al producto buscado, pasando de un 44% a los 90 minutos a un 57% a las 10 horas de reacción, pudiendo ser este hecho debido a la contribución propia del blanco de reacción (Tabla 3.8). Además, se comprueba la capacidad catalítica como ácido homogéneo del espaciador orgánico empleado durante la síntesis del material híbrido (ácido 4-heptilbenzoico), usándose un 5 mol% del mismo en el medio de reacción. En este caso, se obtiene un rendimiento del 45% a tiempo final de reacción. Teniendo en cuenta estos resultados se puede concluir que no se observa el fenómeno de lixiviado y que, por tanto, la elevada actividad catalítica presentada por el material híbrido MIL-53(Al)-HB para la producción de 1,5-benzodiazepina puede ser asignada a la presencia de centros de coordinación del aluminio no saturados que deja libre una vacante en la unidad inorgánica para llevar a cabo el proceso catalítico (Esquema 3.3).



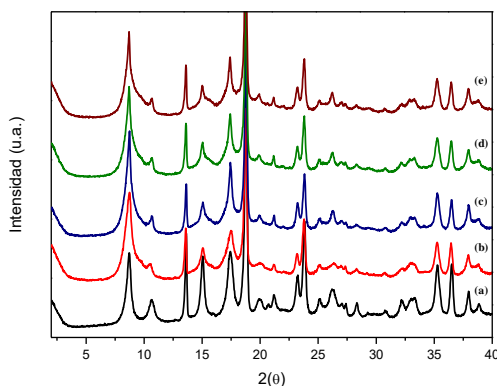
**Figura 3.50.** Resultados de la actividad catalítica con el material MIL-53(Al)-HB, observándose la desaparición de la 1,2-fenilendiamina (▲), la aparición y consumo del intermedio de reacción (x) y la producción de la 1,5-benzodiazepina (●). Producción de la 1,5-benzodiazepina después de la separación del catalizador (■).

Finalmente, se estudió la estabilidad y reciclabilidad del material MIL-53(Al)-HB durante cuatro ciclos consecutivos de reacción. La Figura 3.51 muestra como este material híbrido mantiene su elevada actividad catalítica durante todos los usos, con tan solo un ligero descenso del rendimiento al producto final acompañado de un aumento en el tiempo de reacción.



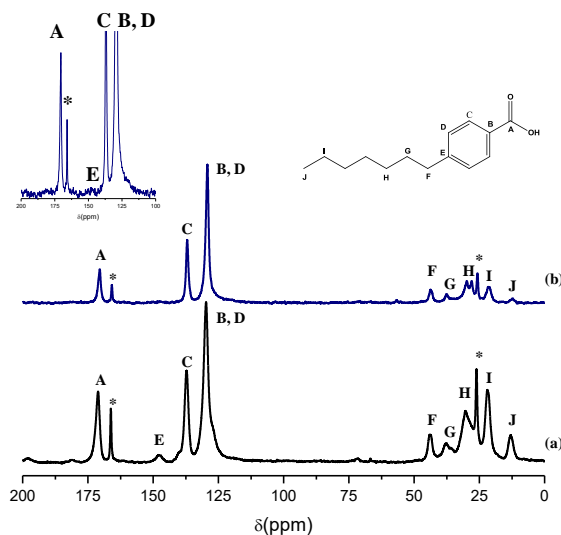
**Figura 3.51.** Rendimientos del intermedio de reacción (imina) y de la producción de la 1,5-benzodiazepina con el material metal-orgánico MIL-53(Al)-HB durante cuatro ciclos consecutivos de reacción. Rendimientos del primer y segundo uso a 10 horas, del tercer uso a 13 horas y del cuarto uso a 20 horas.

La Figura 3.52 muestra los difractogramas de rayos X del material híbrido después de cada ciclo de reacción donde se observa que permanecen prácticamente invariables, demostrando la alta estabilidad que presenta este tipo de estructuración bajo las condiciones de reacción.



**Figura 3.52.** Patrones de difracción de rayos X para el catalizador MIL-53(Al)-HB: (a) fresco, (b) después del primer uso, (c) después del segundo uso, (d) después del tercer uso y (e) después del cuarto uso.

Además, se realizó la espectroscopía de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  del material recién sintetizado y de la muestra reutilizada tras cuatro ciclos consecutivos (Figura 3.53). Se observó en ambos espectros bandas similares asociadas a los átomos de carbono correspondientes al espaciador orgánico utilizado en la preparación del material metal-orgánico, corroborando la integridad de la unidad orgánica y la alta estabilidad presentada por el material bajo las condiciones de reacción empleadas.



**Figura 3.53.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el catalizador MIL-53(Al)-HB: (a) fresco, (b) después del cuarto uso. La figura insertada muestra el espectro ampliado del material reusado. (\*) Bandas de resonancia.

Por lo tanto, todos estos resultados permiten concluir que el material metal-orgánico MIL-53(Al)-HB debido a la presencia de centros de aluminio coordinados no saturados (CUS) que le confieren acidez Lewis, junto con su específico carácter hidrofóbico/hidrofílico, es altamente activo y estable como catalizador híbrido orgánico-inorgánico para la producción de la 1,5-benzodiazepina. Este hecho, abriría la puerta al uso de este tipo de materiales como catalizadores ácidos en otros procesos de química fina y, en particular, en aquellos en los que se produzcan ciclaciones intramoleculares.

### 3.6 Conclusiones

- Se ha conseguido emplear con éxito tres diferentes espaciadores orgánicos, coordinándose a precursores inorgánicos de aluminio, los cuales poseen un solo punto de anclaje (grupo carboxílico) y que, además, presentan la particularidad de tener en posición *para* una cadena alifática. De esta manera exhiben una doble función: direccionar la formación de la red metal-orgánica de los materiales teniendo un papel estructural e introducir nuevas propiedades hidrófobas/hidrófilas y/o reactivas en la red híbrida formada.
- Se ha favorecido la formación de sub-unidades unidimensionales formadas por fragmentos orgánicos e inorgánicos, los cuales se asocian a largo alcance para obtener un determinado nivel de estructuración, dependiendo de las condiciones del medio de síntesis y la naturaleza del solvente empleado en el proceso solvotermal.
- Se ha sintetizado y caracterizado una nueva familia de materiales metal-orgánicos, empleándose solamente agua como medio de síntesis. De esta forma se ha conseguido obtener un nivel de estructuración similar al material convencional MIL-53(Al), empleando dos longitudes de cadenas alifáticas diferentes presentes en los espaciadores orgánicos.
- Se ha empleado DMF como único solvente en el medio de síntesis, sintetizándose y caracterizándose otra clase de materiales metal-orgánicos, en los que se ha encontrado un nivel mesoscópico de estructuración. En este caso, se han podido utilizar espaciadores orgánicos con tres longitudes diferentes de cadena alifática, obteniéndose materiales con diferentes diámetros de poro.
- Se ha conseguido alcanzar una estructuración laminar cuando se ha usado un medio de síntesis con dos disolventes de diferente naturaleza, DMF/agua, obteniéndose tres espaciados interlaminares, diferentes en función de la longitud molecular del ligando orgánico empleado. De esta

manera, se ha sintetizado y caracterizado esta nueva familia de materiales híbridos metal-orgánicos con características laminares.

- Se ha confirmado la importancia del medio de síntesis para alcanzar un determinado nivel de estructuración en la red metal-orgánica. Particularmente, cuando se ha usado únicamente agua como medio de síntesis se ha fomentado estructuras más compactas, mientras que si se usa DMF los reactivos alcanzan un alto grado de dispersión generando estructuras mesoscópicas menos cristalinas. Por último, si se usa la mezcla de ambos disolventes se consigue que cada unidad de construcción esté totalmente disuelta en uno de los disolventes, generando una interfase en la que los sub-dominios unidimensionales se asocian en forma de láminas.
- La morfología y la generación de los sub-dominios unidimensionales presentes en las estructuras se han confirmado por diferentes técnicas de microscopía, donde se ha conseguido observar incluso láminas o nanofibras individuales dispersas cuando se someten a las muestras al fenómeno de exfoliación en presencia de solventes de diferente naturaleza.
- Se han generado defectos en las estructuras de los materiales híbridos al usar espaciadores orgánicos con un solo grupo carboxílico, fomentando de esta manera la aparición de posiciones libres en las unidades inorgánicas de estructuración que se comportan como centros activos con acidez de Lewis asociada.
- Se ha evaluado la actividad catalítica de las tres familias de materiales metal-orgánicos, comprobándose la influencia de la morfología en la distribución de los centros activos y, por lo tanto, en la capacidad ácida de los mismos. Se ha alcanzado elevados rendimientos y selectividades para la producción de la 1,5-benzodiazepina cuando se ha utilizado el material MIL-53(Al)-HB, isorecticular al MOF convencional MIL-53(Al), como catalizador ácido.

### 3.7 Referencias

- [1] a) A. Corma, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 298-312; b) M. E. Davis, *Nature* **2002**, *417*, 813.
- [2] A. K. Cheetham, G. Férey and T. Loiseau, *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38*, 3268-3292.
- [3] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao and R. K. Feller, *Chemical Communications* **2006**, 4780-4795.
- [4] U. Díaz and A. Corma, *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *311*, 85-124.
- [5] A. P. Côté, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O'Keeffe, A. J. Matzger and O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *310*, 1166-1170.
- [6] C. Pei, T. Ben and S. Qiu, *Materials Horizons* **2015**, *2*, 11-21.
- [7] P. M. Forster and A. K. Cheetham, *Topics in Catalysis* **2003**, *24*, 79-86.
- [8] K. K. Gangu, S. Maddila, S. B. Mukkamala and S. B. Jonnalagadda, *Inorganica Chimica Acta* **2016**, *446*, 61-74.
- [9] K. Susumu, K. Ryo and N. Shin-ichiro, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2334-2375.
- [10] H. He, D. Collins, F. Dai, X. Zhao, G. Zhang, H. Ma and D. Sun, *Crystal Growth & Design* **2010**, *10*, 895-902.
- [11] M. Eddaoudi, H. Li and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122*, 1391-1397.
- [12] Y. Guo, X. Feng, T. Han, S. Wang, Z. Lin, Y. Dong and B. Wang, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 15485-15488.
- [13] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [14] a) T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille and G. Férey, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 1373-1382; b) P. L. Llewellyn, P. Horcajada, G. Maurin, T. Devic, N. Rosenbach, S. Bourrelly, C. Serre, D. Vincent, S. Loera-Serna, Y. Filinchuk and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 13002-13008; c) L. Hamon, P. L. Llewellyn, T. Devic, A. Ghoufi, G. Clet, V. Guillerm, G. D. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. van Beek, E. Jolimaître, A. Vimont, M. Daturi and G. Férey, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 17490-17499.
- [15] L. Michel, S. Suzy, S. Christian, M. D. Caroline, L. P. L., L. Jin-Ho, C. Jong-San, J. S. Hwa and F. Gérard, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 8227-8231.
- [16] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi and J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 14176-14177.
- [17] D. Feng, K. Wang, Z. Wei, Y.-P. Chen, C. M. Simon, R. K. Arvapally, R. L. Martin, M. Bosch, T.-F. Liu, S. Fordham, D. Yuan, M. A. Omary, M. Haranczyk, B. Smit and H.-C. Zhou, *Nature Communications* **2014**, *5*, 5723.



- [18] S. Thushari, J. A. K. Cha, H. H. Y. Sung, S. S. Y. Chui, A. L. F. Leung, Y.-F. Yen and I. D. Williams, *Chemical Communications* **2005**, 5515-5517.
- [19] a) J. Weng, M. Hong, Q. Shi, R. Cao and Albert S. C. Chan, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, 2002, 2553-2556; b) R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J.-N. Rebilly, J. P. Barrio, J. A. Gould, N. G. Berry and M. J. Rosseinsky, *Angewandte Chemie* **2006**, 118, 6645-6649; c) S. Emami, F. A. A. Paz, A. Mendes and L. Gales, *Crystal Growth & Design* **2014**, 14, 4777-4780.
- [20] F. Serpaggi and G. Férey, *Journal of Materials Chemistry* **1998**, 8, 2737-2741.
- [21] a) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, 402, 276; b) N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *CrystEngComm* **2002**, 4, 401-404.
- [22] a) G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science* **2005**, 309, 2040-2042; b) C. Mellot-Draznieks, J. Dutour and G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 6290-6296.
- [23] a) M. A. M. Abu-Youssef, V. Langer and L. Ohrstrom, *Dalton Transactions* **2006**, 2542-2550; b) A. J. Blake, N. R. Champness, M. Crew and S. Parsons, *New Journal of Chemistry* **1999**, 23, 13-15.
- [24] P. M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey and A. K. Cheetham, *Chemical Communications* **2004**, 368-369.
- [25] N. Stock and T. Bein, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 1384-1391.
- [26] R. Seetharaj, P. V. Vandana, P. Arya and S. Mathew, *Arabian Journal of Chemistry* **2016**.
- [27] P. M. Forster, P. M. Thomas and A. K. Cheetham, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 17-20.
- [28] G. Férey, *Dalton Transactions* **2009**, 4400-4415.
- [29] a) A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Muller, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1284-1293; b) A. Czaja, E. Leung, N. Trukhan and U. Müller in *Industrial MOF Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**, pp. 337-352; c) M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju and U. Müller, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, 157, 131-136.
- [30] a) T. Loiseau, G. Férey, C. Volkringer, F. Taulelle and M. Haouas in *Method for preparing metal-organic framework crystallised and porous aluminium aromatic azocarboxylates*, Vol. Google Patents, **2014**; b) M. Gaab, A. Weber, M. Kostur and U. Mueller in *Process for coating support surface with porous metal-organic framework*, Vol. WO2012077030A1, **2013**; c) E. Leung, U. Müller, N. Trukhan, H. Mattenheimer, G. Cox and S. Blei in *Process For Preparing Porous Metal-Organic Frameworks Based On Aluminum Fumarate*, Vol. US20120082864A1, **2012**; d) M. Schubert, U. Mueller and S. Marx in *Metal organic frameworks based on aluminum, iron and chromium*, Vol. US8372779B2, **2013**; e) N. Trukhan, U. Mueller, J. Heimann and A. Kindler in *Metal-organic*

*frameworks based on 2,5-furandicarboxylic acid or 2,5-thiophenedicarboxylic acid*, Vol. US9688700B2, **2011**.

[31] a) K. Maeda, J. Akimoto, Y. Kiyozumi and F. Mizukami, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1033-1034; b) C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle and G. Férey, *Chemistry of Materials* **2006**, *18*, 1451-1457.

[32] N. Stock and S. Biswas, *Chemical Reviews* **2012**, *112*, 933-969.

[33] N. Stock in *Metal-Organic Frameworks: Aluminium-Based Frameworks*, John Wiley & Sons, Ltd, **2011**.

[34] a) G. Férey, *Journal of Solid State Chemistry* **2000**, *152*, 37-48; b) S. Surble, F. Millange, C. Serre, G. Férey and R. I. Walton, *Chemical Communications* **2006**, 1518-1520; c) C. Serre, F. Millange, S. Surblé and G. Férey, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 6285-6289.

[35] E. Haque, N. A. Khan, J. H. Park and S. H. Jung, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1046-1052.

[36] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and A. Percheron-Guegan, *Chemical Communications* **2003**, 2976-2977.

[37] a) T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey and N. Stock, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 3057-3064; b) S. Marx, W. Kleist, J. Huang, M. Maciejewski and A. Baiker, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 3795-3798; c) S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 9518-9526.

[38] N. Reimer, B. Gil, B. Marszalek and N. Stock, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4119-4125.

[39] X. Cheng, A. Zhang, K. Hou, M. Liu, Y. Wang, C. Song, G. Zhang and X. Guo, *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 13698-13705.

[40] V. I. Isaeva, A. L. Tarasov, V. V. Chernyshev and L. M. Kustov, *Mendeleev Communications* **2015**, *25*, 466-467.

[41] C. Janiak and J. K. Vieth, *New Journal of Chemistry* **2010**, *34*, 2366-2388.

[42] Z. Li, Y.-n. Wu, J. Li, Y. Zhang, X. Zou and F. Li, *Chemistry – A European Journal* **2015**, *21*, 6913-6920.

[43] H. Reinsch, R. S. Pillai, R. Siegel, J. Senker, A. Lieb, G. Maurin and N. Stock, *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 4179-4186.

[44] T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, S. Aguado and D. Farrusseng, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 10287-10293.

[45] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11275-11288.

[46] F. Martínez, G. Orcajo, D. Briones, P. Leo and G. Calleja, *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *246*, 43-50.

[47] a) I. Syôzi, *Progress of Theoretical Physics* **1951**, *6*, 306-308; b) C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand and M. Latroche, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 11892-11901.

- [48] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva and J. Rocha, *Dalton Transactions* **2011**, 40, 321-330.
- [49] a) G. Blanita, G. Borodi, M. D. Lazar, A.-R. Biris, L. Barbu-Tudoran, I. Coldea and D. Lupu, *RSC Advances* **2016**, 6, 25967-25974; b) Z. Ni and R. I. Masel, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, 128, 12394-12395; c) J.-S. Choi, W.-J. Son, J. Kim and W.-S. Ahn, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 116, 727-731.
- [50] a) U. Lohse, B. Altrichter, R. Fricke, W. Pilz, E. Schreier, C. Garkisch and K. Jancke, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1997**, 93, 505-512; b) A. Tuel, *Chemistry of Materials* **1999**, 11, 1865-1875.
- [51] J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. A. Peguy and P. R. Rubini, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 3373-3379.
- [52] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn and F. X. Llabrés i Xamena, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 361-378.
- [53] P. Garcia-Garcia, M. Muller and A. Corma, *Chemical Science* **2014**, 5, 2979-3007.
- [54] M. Fodili, M. Amari, B. Kolli, A. Robert, M. Baudy-Floc'h and P. Le Grel, *Synthesis* **1999**, 1999, 811-814.
- [55] a) M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra and L. L. Santos, *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15, 8834-8841; b) R. Fazaeli and H. Aliyan, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 331, 78-83.
- [56] G. Huang, Q. Yang, Q. Xu, S.-H. Yu and H.-L. Jiang, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 7379-7383.
- [57] M. Jeganathan and K. Pitchumani, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, 2, 1169-1176.



# *Capítulo 4*

*Materiales Híbridos Metal-Orgánicos  
basados en Unidades 1D formados por  
Clústeres de Aluminio y Espaciadores  
Orgánicos Monodentados con Diferentes  
Grupos Funcionales*

---



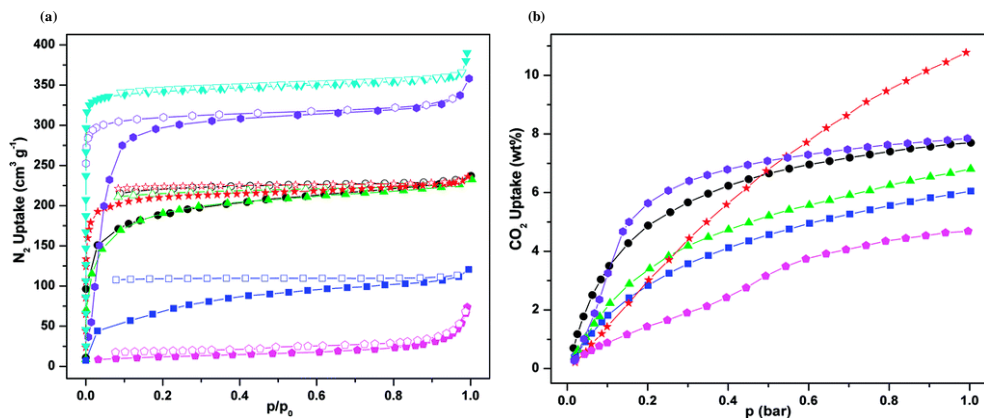
## 4.1 Introducción

Los materiales metal-orgánicos tipo MOFs pueden estructurarse a través de una gran variedad de topologías en función de los parámetros de síntesis utilizados, tal y como se ha presentando en el capítulo anterior, así como de la naturaleza de las unidades orgánicas e inorgánicas empleadas. Durante esta introducción se detallarán las posibilidades que ofrecen esta clase de materiales híbridos en función de los ligandos o unidades orgánicas empleadas y, más concretamente, como influye la presencia de diferentes grupos funcionales en dichos ligandos en la obtención de un determinado material metal-orgánico y en sus propiedades catalíticas finales. En concreto, se destacará la introducción de grupos ácidos así como nanopartículas metálicas (NPs) en estructuras metal-orgánicas, debido al estudio realizado en el presente capítulo.

### 4.1.1 Incorporación de unidades estructurales orgánicas con grupos funcionales en su composición en redes metal-orgánicas

A la hora de incorporar un espaciador orgánico y generar una red metal-orgánica determinada, es importante considerar no solo las dimensiones moleculares del mismo, sino también es de especial relevancia controlar los diferentes grupos sustituyentes que puedan presentar dichos ligandos orgánicos, ya que de esta manera se podrían llegar a formar estructuras híbridas con propiedades muy específicas. En esta línea se ha descrito la síntesis de materiales metal-orgánicos con una estructuración tipo MIL-53(Al) (*Materials Institute Lavoisier*), donde se emplea el ácido 1,4-benzenodicarboxílico (BDC) como espaciador orgánico, presentando en posición *meta* uno de los siguientes sustituyentes: -H, -Cl, -Br, -CH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> o -(OH)<sub>2</sub><sup>[1]</sup>. Los nuevos materiales híbridos sintetizados a partir de estos ligandos, presentaron capacidades de adsorción diferentes en función del sustituyente incorporado en la red metal-orgánica (Figura 4.1). Particularmente, el material metal-orgánico MIL-53(Al) sin grupos funcionales en los espaciadores, presentó la mayor adsorción de N<sub>2</sub> con valores muy superiores a los obtenidos para el material que contenía grupos -(OH)<sub>2</sub>. Para el caso de la adsorción de CO<sub>2</sub>, el material con grupo -NO<sub>2</sub> exhibía la mayor capacidad de adsorción (>10%), donde de nuevo el material que presenta el sustituyente -(OH)<sub>2</sub> posee valores muy inferiores (~4%). Siguiendo esta idea Biswas y col.<sup>[2]</sup> analizaron dicha influencia en el MOF MIL-101, en el que el material que contiene el grupo -CH<sub>3</sub> presentó una mayor capacidad de adsorción de N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, estableciéndose que en el primer caso la dimensión del grupo funcional determina esa capacidad y en el segundo toma

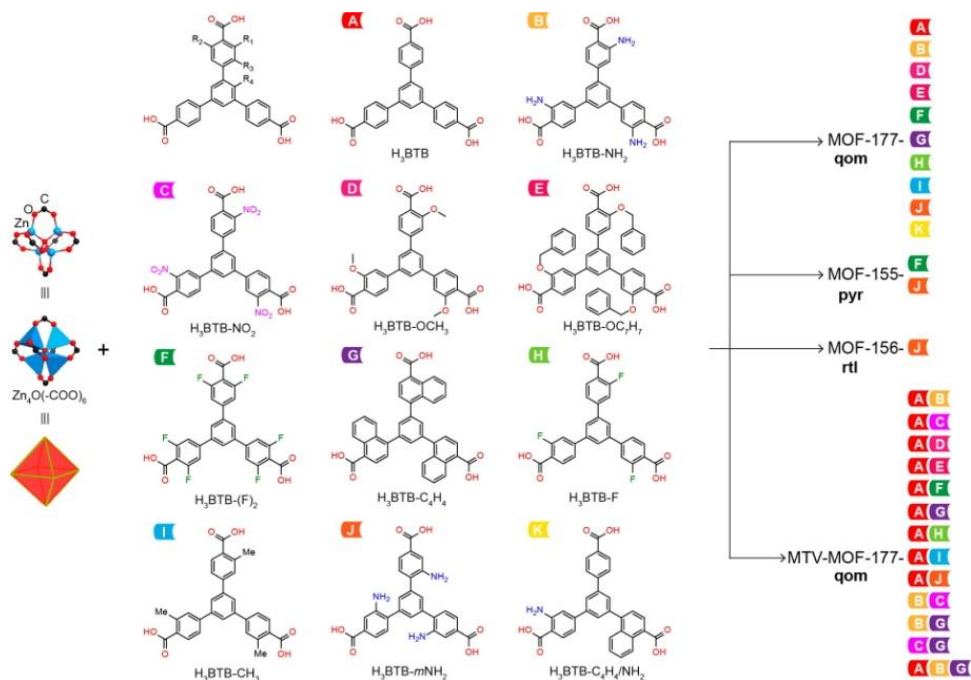
más importancia la naturaleza del mismo debido a las interacciones del  $\text{CO}_2$  con el entramado estructural.



**Figura 4.1.** Isotermas de adsorción del material híbrido MIL-53(Al)-X: (a)  $\text{N}_2$  y (b)  $\text{CO}_2$ . Donde X corresponde al sustituyente: -Cl (círculos negros, ●), -Br (cuadrados azules, ■), -CH<sub>3</sub> (triángulos verdes, ▲), -NO<sub>2</sub> (estrellas rojas, ★), -(OH)<sub>2</sub> (pentágonos magenta, ◆), -NH<sub>2</sub> (hexágonos violeta, ●) y MIL-53(Al) (triángulos turquesa, ▲)<sup>[1]</sup>.

Un ejemplo representativo de este fenómeno ha sido descrito por Yaghi y col.<sup>[3]</sup>, en el que partiendo de unidades inorgánicas de zinc y 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno como unidad orgánica, se incorporaron una o múltiples funcionalidades a través de dicha unidad (-H/-NH<sub>2</sub>/-NO<sub>2</sub>/-OCH<sub>3</sub>/-OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub>/-F/-CH<sub>3</sub>/-C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>). En la Figura 4.2 se muestra la diversidad estructural encontrada en función del grupo funcional presente y de la posición del mismo en la red metal-orgánica final, obteniéndose mayoritariamente el material MOF-177. Los sólidos formados presentaron una elevada área superficial, obteniéndose una mejora en la capacidad de adsorción de hidrógeno cuando los sustituyentes -NH<sub>2</sub> y -OCH<sub>3</sub> estaban presentes en la estructura debido a la naturaleza de estos, generando un entorno más adecuado para la adsorción de dicho gas.



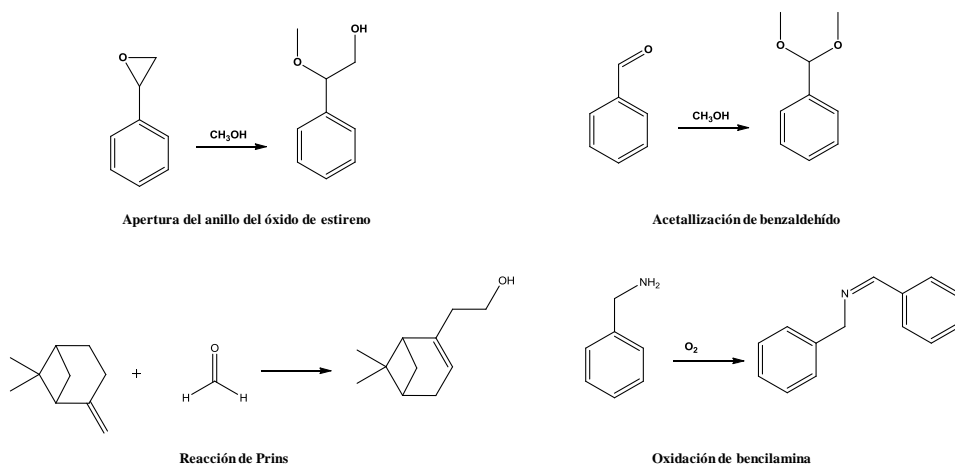


**Figura 4.2.** Espaciador orgánico empleado con diferentes grupos funcionales en las posiciones señaladas y el correspondiente MOF obtenido a través de las diferentes combinaciones de los mismos<sup>[3]</sup>.

En este sentido De Vos y col.<sup>[4]</sup> han mostrado claramente la influencia de introducir determinados grupos funcionales en una red metal-orgánica, basándose en la síntesis del MOF UiO66 (*University of Oslo*), en el que incorporaron diferentes grupos sustituyentes (-H, -Cl, -Br, -F, -NO<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -CH<sub>3</sub> y NH<sub>2</sub>). En todos los casos, se obtuvo la misma red estructural pero con diferentes propiedades catalíticas. Más concretamente, se estudió el comportamiento de los mismos en la ciclación del citronelal, donde el material híbrido que presenta grupos -NO<sub>2</sub> alcanzó una velocidad de reacción relativa 56 veces superior a la obtenida con el material de referencia UiO66 (el cual no presenta ningún grupo funcional).

En un estudio comparable, fue analizada la incorporación de los sustituyentes -H, -Cl, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -CH<sub>3</sub> y NH<sub>2</sub> en el material metal-orgánico MIL-101(Cr)<sup>[5]</sup>. En este último caso, se estudió la influencia de los mencionados grupos funcionales en diferentes procesos catalíticos como en la acetalización de benzaldehído, en la apertura del anillo del óxido de estireno, en la reacción de Prins y en la oxidación de bencilaminas (Figura 4.3). En estos casos, se observó como la

incorporación del grupo  $-\text{NO}_2$  presenta los mejores resultados catalíticos, alcanzando para la oxidación de bencilaminas velocidades iniciales seis veces superiores a las obtenidas con el material convencional MIL-101(Cr), debido principalmente a la capacidad de atraer electrones por parte de dicho sustituyente que incrementa la acidez Lewis del sólido con respecto al material convencional, el cual no posee grupos sustituyentes en su entramado estructural.



**Figura 4.3.** Reacciones llevadas a cabo por el material MIL-101(Cr)-X (X:  $-\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{NH}_2$ ).

Teniendo en cuenta estos estudios, se ha puesto en evidencia cómo se pueden modificar las características estructurales de la red metal-orgánica finalmente obtenida y sus propiedades en función de los grupos funcionales presentes en la unidad orgánica, influyendo notablemente tanto en su capacidad de adsorción como en sus propiedades catalíticas.

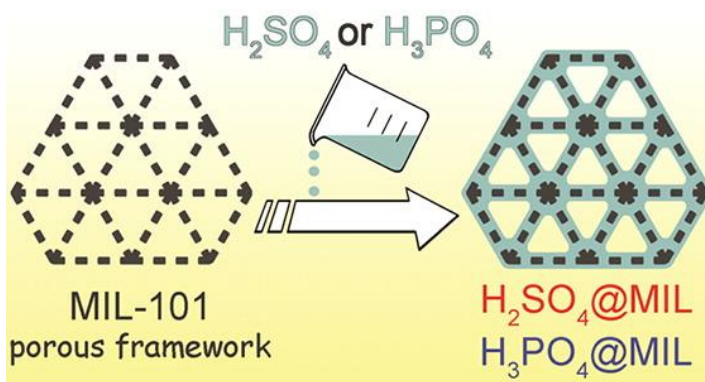
#### 4.1.2 Incorporación de grupos ácidos en redes metal-orgánicas

Se han descrito una gran variedad de métodos para incorporar diferentes grupos ácidos en la estructura de materiales metal-orgánicos, estando principalmente clasificados en tres categorías: (i) acidez generada a través de la encapsulación de moléculas ácidas en las cavidades porosas del material, (ii) acidez relacionada con las unidades inorgánicas de construcción y (iii) acidez debida a los

grupos funcionales incorporados a través de las unidades orgánicas empleadas como ligandos o espaciadores.

### Encapsulación de moléculas ácidas

En esta primera categoría, las moléculas ácidas son incluidas en los poros internos del material híbrido, donde interactúan con la red estructural a través de fuerzas intermoleculares débiles. Para conseguir esta incorporación se distinguen principalmente dos procedimientos. El primero consiste en preparar el material de partida y, posteriormente, mediante impregnación del mismo ocupar los espacios vacíos con las moléculas ácidas de interés. Por ejemplo, sería el caso empleado por Fedin y col.<sup>[6]</sup>, en el que suspenden el material metal-orgánico MIL-101 en una disolución ácida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Figura 4.4), incorporando de esta forma las moléculas con propiedades ácidas, alcanzando dichos materiales conductividades muy superiores a las del material inicial. Sin embargo, debido a las débiles interacciones generadas a través de este procedimiento, es posible eliminar el 90-95% de las moléculas ácidas incluidas mediante un simple lavado con agua de tan solo 10-20 minutos de duración.



**Figura 4.4.** Representación esquemática de la incorporación de moléculas ácidas en las cavidades porosas del MIL-101<sup>[6]</sup>.

Otra metodología relacionada consistiría en incluir las moléculas ácidas durante el mismo proceso de síntesis, de manera que se formase el material metal-orgánico a la vez que se incorporan dichas moléculas en sus cavidades porosas. Además, durante un proceso post-síntesis, estas fracciones pueden acidificarse para

conseguir una mayor fuerza ácida. En la bibliografía, Liu y col.<sup>[7]</sup> han seguido esta línea para sintetizar en una sola etapa de síntesis el material híbrido MIL-100 con la incorporación de un heteropoliácido de tungsteno, generando el material denominado HPW@MIL-100, el cual debido a su elevada área superficial y a las dimensiones de sus poros (rangos mesoporoso (25-29 Å) y microporoso (5-8 Å)), consiguen retener, en gran medida, los grupos ácidos introducidos (Figura 4.5). En este caso, dicho heteropoliácido pierde acidez debido a la interacción que se produce entre él mismo y la red estructural metal-orgánica. Para superar este inconveniente, se introduce un líquido iónico (el cual contiene grupos sulfónicos ácidos en su composición) disuelto previamente en etanol, generando un heteropolianión con una acidez superior que se encuentra incluido en las cavidades porosas del material híbrido. Para corroborar la acidez generada, el material se utilizó como catalizador sólido en la esterificación del ácido oleico, alcanzando elevadas conversiones.

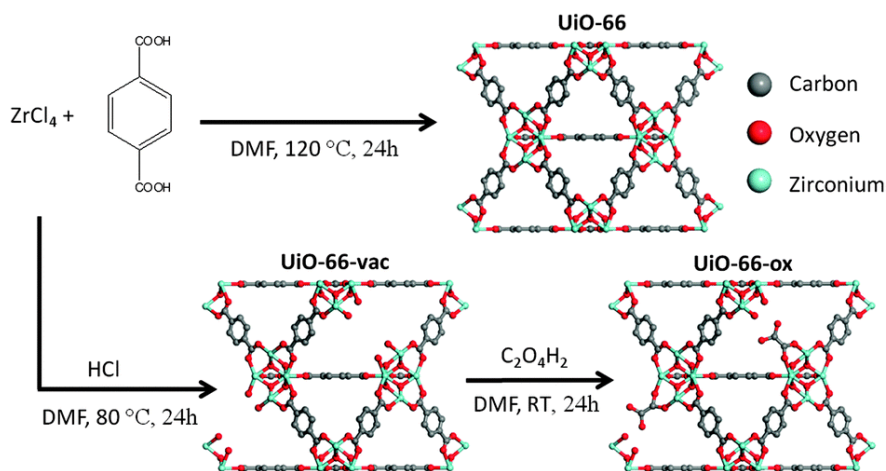


**Figura 4.5.** Representación esquemática de la metodología seguida para la obtención del material ácido HPW@MIL-100. POM: Ácido de tungsteno e IL: Líquido iónico<sup>[7]</sup>.

### Acidez debida a las unidades inorgánicas de construcción

Los componentes estructurales que pueden proporcionar acidez son las propias unidades inorgánicas de construcción, debido a la presencia de grupos hidroxilos que están localizados en la unión entre dos o más elementos metálicos que constituyen el nodo inorgánico, siendo los materiales MIL-53(Al,Ga) y MOF-69 ejemplos descritos en la bibliografía<sup>[8]</sup>. Otra de las estrategias empleadas para introducir grupos ácidos asociados a las unidades inorgánicas que forman la red

estructural, consiste en la incorporación de grupos carboxílicos a través de tratamientos post-síntesis. En concreto, en el caso del material metal-orgánico UiO66, el cual presenta vacantes libres en sus clústeres metálicos, se pone en contacto con una disolución de ácido oxálico en DMF, el cual se coordina a dichas vacantes, generando grupos carboxílicos libres y creando acidez en las cavidades porosas del mismo (Figura 4.6)<sup>[9]</sup>. Otro ejemplo representativo de esta categoría, es la descrita por Yaghi y col.<sup>[10]</sup>, en el que se prepara un material con una elevada acidez a través de la suspensión del material de partida, MOF-808, en una disolución acuosa de ácido sulfúrico. Durante este proceso, el ácido fórmico introducido en el proceso de síntesis, como ligando monodentado, se intercambia por los grupos sulfatos de la solución ácida. Además, controlando la concentración de ácido introducida, se puede modificar el grado de acidez del material híbrido final. La elevada acidez alcanzada se corrobora a través de los altos rendimientos obtenidos en la reacción de Friedel-Crafts, en la esterificación del ácido oleico y en la isomerización de limoneno, reacciones demandantes de centros ácidos de elevada fortaleza y reactividad, cuando este sólido es empleado como catalizador.

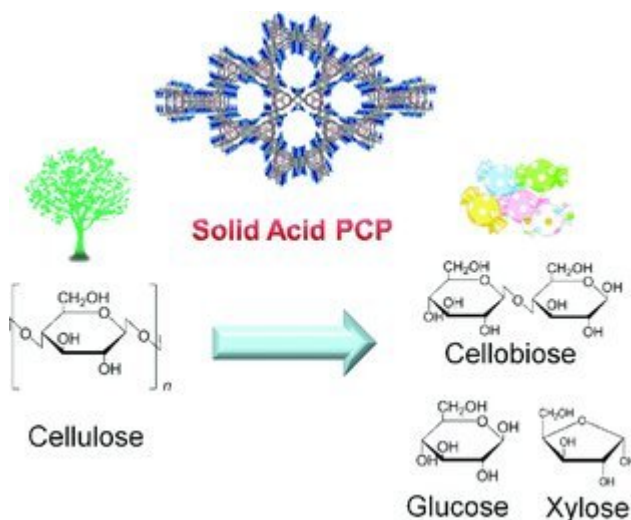


**Figura 4.6.** Representación esquemática de la síntesis del material metal-orgánico UiO66, UiO66-Vac (con vacantes libres) y UiO66-ox (con ácido oxálico incorporado)<sup>[9]</sup>.

### Incorporación de grupos ácidos a través de la unidad orgánica

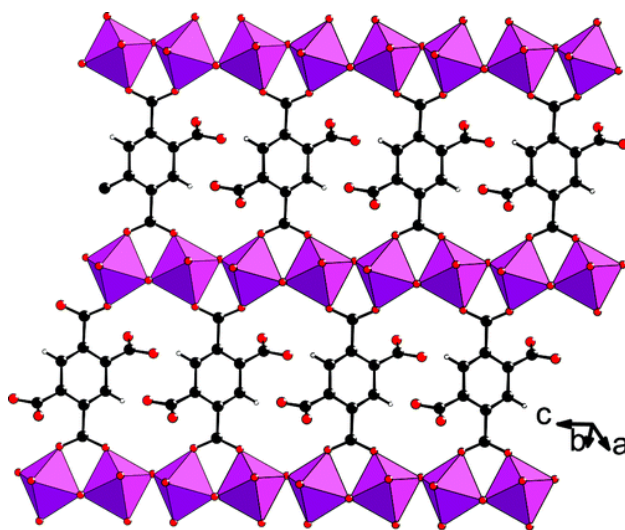
El método más extendido para la introducción de centros ácidos en los materiales metal-orgánicos consiste en aprovechar los grupos funcionales presentes en los fragmentos orgánicos estructurales incluidos en la red metal-orgánica. Un

ejemplo de ello sería el empleo del ácido tereftálico con un grupo ácido adicional ( $-\text{COOH}$  o  $-\text{SO}_3\text{H}$ ) en posición *meta* durante la síntesis del MOF UiO66. En este caso, se obtiene la misma estructuración con un grupo ácido libre en los poros del material<sup>[11]</sup>. Kitagawa y col.<sup>[12]</sup> también consiguieron introducir grupos sulfónicos en materiales con estructuración tipo UiO66 empleando el ligando anterior, generando materiales poco estables y con porosidad reducida al utilizar el 100% de dicho ligando durante el proceso de síntesis solvotermal. Para evitar esto, se realizaron mezclas con el ácido tereftálico (10-75 %), obteniendo materiales con elevada porosidad, incluso mayor que la del UiO66 convencional cuando el material sintetizado presenta un 18% de grupos ácidos. Siguiendo la misma línea, se obtuvo el material metal-orgánico MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$ , basado de nuevo en el mismo espaciador orgánico, en este caso con unidades inorgánicas de cromo, siendo sintetizado en medio acuoso en presencia de ácido clorhídrico. Este sólido muestra un buen comportamiento catalítico y una elevada estabilidad en la reacción de hidrólisis de la celulosa (Figura 4.7)<sup>[13]</sup>. Avanzando en el estudio de este material, se ha logrado sintetizarlo con el 100% de grupos ácidos, presentes en todos los espaciadores orgánicos, al llevar a cabo un tratamiento post-síntesis con ácido clorhídrico, obteniéndose buenos resultados en la reacción de apertura del anillo de diferentes epóxidos, cuando se utiliza como catalizador ácido heterogéneo<sup>[14]</sup>.



**Figura 4.7.** Esquema de reacción de la celulosa y representación del material ácido MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$ <sup>[13]</sup>.

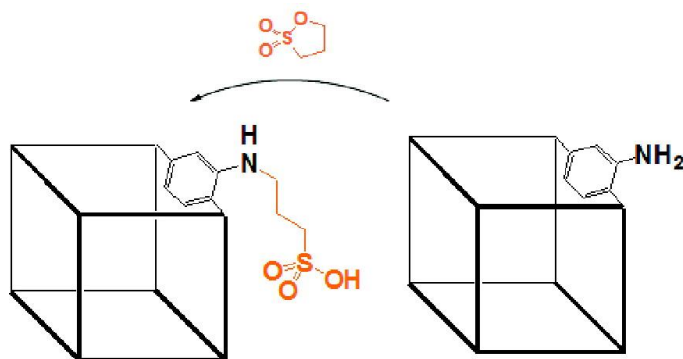
Por otra parte, para introducir grupos ácidos libres se ha estudiado el empleo de unidades orgánicas con más de dos puntos de coordinación con el objeto de que algunos de ellos se encuentren sin coordinar y, por lo tanto, libres, generando de este modo un sistema poroso ácido<sup>[11, 15]</sup>. Un ejemplo de este tipo de metodología, es la seguida para obtener el material MIL-121(Al) formado por unidades inorgánicas de aluminio y orgánicas derivadas del ácido 1,2,4,5 bencenotetracarboxílico<sup>[16]</sup>. Dicho material exhibe una red estructural 3D que contiene canales monodireccionales basados en octaedros de aluminio ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ), coordinados con el espaciador orgánico anteriormente mencionado, estando la estructura relacionada con la serie MIL-53 (Figura 4.8). Es de especial relevancia mencionar que la coordinación ocurre a través de dos grupos carboxílicos, permaneciendo los otros dos libres, en su forma desprotonada, siendo una de las causas de su baja porosidad ( $162 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), debido a la ocupación del espacio libre por las funciones orgánicas.



**Figura 4.8.** Representación estructural del MIL-121(Al). Octaedros púrpura:  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ; Círculos negro, rojos y blancos: carbono, oxígeno e hidrógeno, respectivamente<sup>[16]</sup>.

Otra estrategia para introducir grupos ácidos en la estructura metal-orgánica consiste en coordinar covalentemente un precursor que contenga un grupo ácido a las unidades o ligandos orgánicos que constituyen el entramado estructural de los materiales, a través de un tratamiento post-síntesis. Un ejemplo representativo de ello ocurre en el material IRMOF-3 (*IsoReticular Metal-Organic*

*Frameworks*) que presenta grupos amino libres. Este material sólido se suspende en cloroformo y se adiciona 1,3-propano sultona, manteniéndolo durante varias horas a 45°C, obteniéndose un rendimiento del 57%, conservando la estructura original (Figura 4.9)<sup>[17]</sup>. Por otra parte, se ha descrito un procedimiento similar para la introducción, en este caso, de grupos carboxílicos libres en la red metal-orgánica. En concreto, se prepara el material UMCM-1-NH<sub>2</sub> (*University of Michigan Crystalline Material*) el cual se hace reaccionar con anhídridos cíclicos a través de sus grupos amino libres, generando centros carboxílicos libres que a su vez sirven para introducir grupos metálicos activos catalíticamente. Específicamente, se incorporaron complejos de hierro y cobre en la estructura del MOF UMCM-1-NH<sub>2</sub>, exhibiendo el sólido un buen comportamiento en la adición aldólica de Mukaiyama<sup>[18]</sup>.

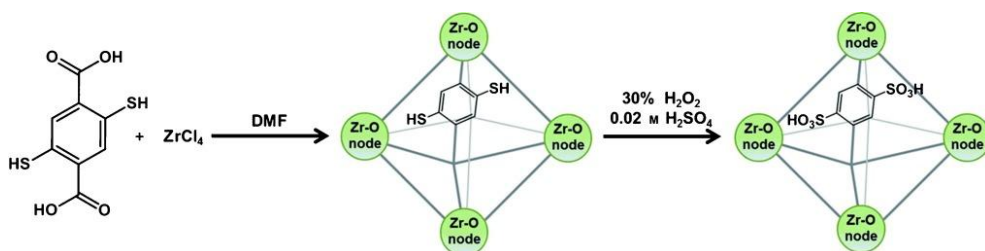


**Figura 4.9.** Esquema de la incorporación covalente de grupos sulfónicos en el IRMOF-3. La estructura cuadrada representa el MOF, los vértices el metal y las aristas el espaciador orgánico<sup>[17]</sup>.

Alternativamente, otra técnica empleada para incorporar grupos ácidos sin necesidad de someter a un tratamiento severo a los materiales metal-orgánicos, radica en la incorporación de grupos tiol a través de la unidad orgánica de construcción y, mediante un tratamiento post-síntesis de oxidación, generar grupos sulfónicos ácidos (estrategia desarrollada en el presente capítulo). El primer trabajo que empleó esta metodología fue descrito por Richardson y col.<sup>[19]</sup>, en el que se sintetizaron varios ligandos orgánicos basados en el ácido 4,4'-bifenildicarboxílico con la incorporación de grupos tiol en su composición. Estos ligandos se hacen reaccionar con sales inorgánicas de zinc para generar el material metal-orgánico tipo MOF que, posteriormente, se somete a un proceso de oxidación con dimetildioxirano (0.05 M) a 4°C durante varias horas de reacción para convertir los

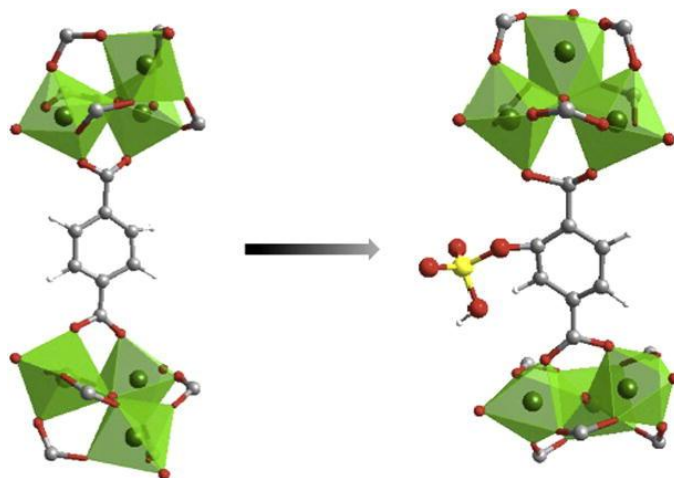


grupos tiol en grupos sulfónicos. Siguiendo esta metodología, se ha descrito la preparación de un material híbrido mediante la reacción de un precursor de zirconio con el derivado del ácido tereftálico, cuya particularidad consiste en la presencia de dos grupos tiol en su composición. A través de un proceso de síntesis por microondas y empleando ácido acético como modulador, se ha obtenido el material denominado UiO66-(SH)<sub>2</sub>. El tratamiento de oxidación para generar grupos ácidos se basa, en este caso, en la inmersión del material en una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% durante 1 h y, posteriormente, la introducción del mismo en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.02 M durante 30 minutos (Figura 4.10)<sup>[20]</sup>.



**Figura 4.10.** Esquema de síntesis del material UiO-66(SH)<sub>2</sub> y su posterior oxidación para obtener el material UiO66-(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub><sup>[20]</sup>.

Por otra parte, se pueden emplear tratamientos más severos para la incorporación de grupos ácidos sobre materiales metal-orgánicos muy estables que no se modifican estructuralmente con facilidad. Este es el caso de los materiales MIL-53(Al) y MIL-101(Cr), a los que se les ha conseguido incorporar en la unidad orgánica grupos ácidos a través de un tratamiento post-síntesis con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Tf<sub>2</sub>O en nitrometano a temperatura ambiente, obteniéndose los materiales denominados S-MIL-53(Al) y S-MIL 101(Cr) (Figura 4.11). Gracias a estos grupos incorporados, los materiales son capaces de llevar a cabo la esterificación del ácido acético con butanol, alcanzándose los mejores resultados para el material S-MIL-53(Al), exhibiendo una elevada actividad durante cuatro usos consecutivos<sup>[21]</sup>.

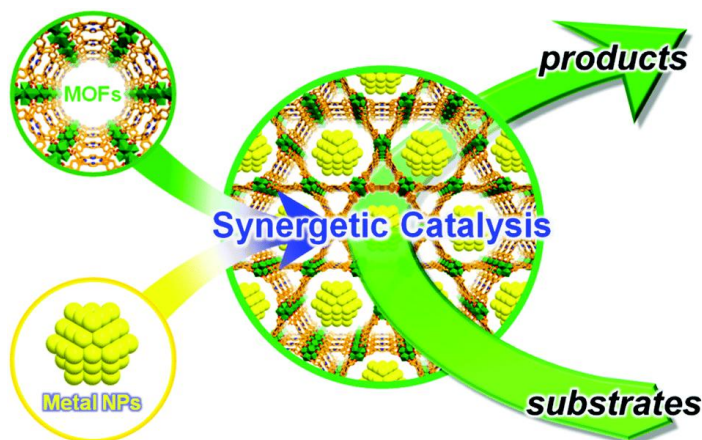


**Figura 4.11.** Representación de la incorporación del grupo ácido en la red metal-orgánica. Octaedros verdes: Unidad inorgánica de aluminio o cromo; Círculos grises, rojos y amarillo: carbono, oxígeno y azufre, respectivamente<sup>[21]</sup>.

Por todo lo dicho, es de especial relevancia la búsqueda de nuevos materiales metal-orgánicos basados en unidades orgánicas que presenten grupos funcionales en su composición inicial, así como el estudio de la influencia de éstos en el nivel estructural alcanzando y en sus propiedades finales. Además, cabe destacar la importancia de introducir grupos ácidos en los materiales híbridos generados y el posterior análisis de su reactividad para ser empleado con fines catalíticos.

### 4.1.3 Incorporación de nanopartículas metálicas en materiales metal-orgánicos: MOFs@NPs

La introducción de nanopartículas metálicas en materiales metal-orgánicos tipo MOF (MOFs@NPs) es una vía que se está desarrollando rápidamente debido a la elevada porosidad que presenta esta clase de materiales que los hacen idóneos como matriz huésped de especies metálicas, mejorando y ampliando de esta forma su potencial catalítico (Figura 4.12). Existen varios métodos para incorporar de manera satisfactoria nanopartículas, basándose principalmente en la introducción de éstas en la misma etapa de síntesis o en etapas posteriores (post-síntesis).



**Figura 4.12.** Representación esquemática de la introducción de nanopartículas en MOFs y su efecto positivo para llevar a cabo procesos catalíticos<sup>[22]</sup>.

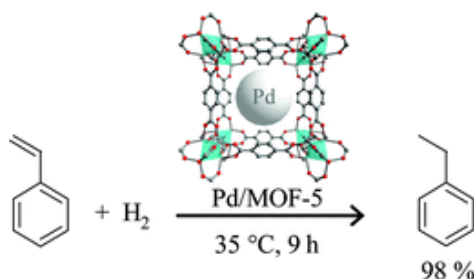
### **Incorporación de nanopartículas metálicas directamente en el proceso de síntesis**

Esta metodología es la más simple y directa, consistiendo en la mezcla del precursor metálico con las unidades de construcción del MOF, seguido del procedimiento de síntesis que conllevará al auto-ensamblamiento del material metal-orgánico con la nanopartículas en su interior (MOF@NPs). Según el precursor metálico empleado se puede emplear DMF y/o  $H_2$  como agentes de reducción. Esta metodología a menudo requiere de grupos funcionales específicos en la unidad orgánica del MOF que ayuden a fijar las nanopartículas. Se han desarrollado múltiples investigaciones siguiendo esta línea<sup>[23]</sup>, siendo un claro ejemplo el estudiado por Tang y col.<sup>[24]</sup> para la obtención del material MOF-5@Au, el cual fue preparado mezclando directamente el precursor de oro y las unidades de construcción del material convencional ( $HAuCl_4$ ,  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y BDC) en una solución que contiene DMF y etanol. De esta forma se consiguen obtener las nanopartículas de oro, creciendo el MOF-5 en su superficie.

### **Incorporación post-síntesis de nanopartículas metálicas**

Se ha descrito en la bibliografía varios procedimientos a seguir para introducir nanopartículas metálicas una vez sintetizado el material matriz. Uno de ellos, denominado método de impregnación, consiste en la introducción del material híbrido en una solución que contiene el precursor metálico, que penetra en

las cavidades del material. Posteriormente, el sólido puede recuperarse mediante centrifugación, filtración o evaporación. Siguiendo esta metodología, es posible generar MOFs@NPs en los que, de manera general, el tamaño de las nanopartículas puede estar determinado por las cavidades del material matriz. Esta metodología ha sido empleada a través del uso de diferentes MOFs como matriz y múltiples precursores metálicos<sup>[25]</sup>, entre ellos cabe mencionar la introducción de nanopartículas de paladio en el MOF-5 [ $\text{ZnO}_4(\text{BDC})_3$ ] al disolver el precursor de paladio en cloroformo y adicionarlo lentamente sobre el MOF (activado previamente). Posteriormente, el cloroformo es evaporado lentamente en atmósfera de argón, sometiendo al material resultante a un proceso de secado a vacío. A continuación, el paladio se reduce bajo flujo de hidrógeno a temperaturas entre 423 y 473 K durante una hora, obteniéndose finalmente el material MOF-5@Pd, el cual presenta una elevada actividad en la hidrogenación del estireno (Figura 4.13), exhibiendo resultados comparables a los obtenidos cuando se emplea paladio soportado sobre carbón activo<sup>[26]</sup>.



**Figura 4.13.** Representación gráfica del material híbrido MOF-5@Pd y esquema de reacción de la hidrogenación de estireno, empleando dicho sólido como catalizador heterogéneo<sup>[26]</sup>.

No obstante, a través de esta metodología puede ser difícil controlar con exactitud la carga de nanopartículas introducidas, depositándose muchas de ellas en la superficie externa del MOF formando agregados. Por ello se ha empleado otro procedimiento cuya principal diferencia radica en dispersar el MOF y el precursor metálico en disolventes de distinta naturaleza, permitiendo incorporar las especies metálicas en base a las interacciones que se producen durante el proceso. El primer ejemplo fue descrito por Xu y col.<sup>[27]</sup> donde seleccionaron el MIL-101 como matriz, debido a su elevada estabilidad, elevado volumen de poro y área superficial, y a la presencia de dos cavidades hidrofílicas de diferente diámetro (2.9 y 3.4 nm). El MIL-101 (previa activación) fue dispersado en un disolvente hidrofóbico (hexano) y el precursor metálico ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ) en uno hidrofílico (agua).

Esta última solución fue adicionada sobre la primera, consiguiéndose que la solución acuosa impregne las cavidades del material metal-orgánico. El platino es activado bajo flujo de  $H_2/He$  a 473 K durante 5 horas, obteniéndose nanopartículas de un tamaño medio de 1.8 nm. Dicho material es empleado en la oxidación de CO, alcanzando elevados rendimientos con un 5% de catalizador a 150°C, manteniendo el material su estructuración después del proceso catalítico.

Otro procedimiento muy empleado es la introducción de nanopartículas metálicas a través de la deposición química de vapor (*CVD, Chemical Vapor Deposition*). Este proceso se basa principalmente en poner en contacto el MOF empleado como matriz y el vapor del precursor metálico volátil, de manera que éste difunde a través de las cavidades del material a una temperatura adecuada. Este proceso se lleva a cabo sin la necesidad de emplear disolventes y permite introducir elevadas cargas metálicas. Uno de los primeros ejemplos descritos siguiendo esta metodología consistió en emplear el MOF-5 y someterlo al vapor de complejos organometálicos de paladio, cobre y oro, a vacío y temperatura ambiente. En particular el material MOF-5@Pd, es posteriormente reducido bajo atmósfera de hidrógeno, demostrándose su actividad catalítica en la hidrogenación de cicloocteno<sup>[28]</sup>.

## 4.2 Objetivos

Considerando lo expuesto durante la introducción, se ha planteado el interés de emplear un determinado espaciador orgánico con diferentes grupos funcionales en su composición inicial, de forma que su naturaleza pueda influir en el tipo de estructuración alcanzada y en las propiedades finales del material metal-orgánico obtenido. Además, se ha comentado la variabilidad e importancia de incorporar grupos ácidos en la red metal-orgánica que permitiría ampliar el campo de aplicación de los materiales finales en el ámbito de la catálisis. Por todo ello, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el capítulo anterior empleando unidades estructurales 1D basadas en clústeres de aluminio y espaciadores orgánicos monodentados, se plantea ahora la posibilidad de utilizar dicho nodo metálico y modificar la unidad orgánica. En concreto, se pretende estudiar la posibilidad de emplear unidades orgánicas monodentadas con diferentes grupos funcionales en posición *para*, con el objeto de estudiar el nivel de estructuración alcanzado y el comportamiento catalítico de los materiales híbridos obtenidos. Además, se estudiará la incorporación de grupos ácidos para intentar mejorar su actividad catalítica en reacciones demandantes de este tipo de centros activos, junto con la posible estabilización de nanopartículas metálicas. Basándonos en lo comentado, los objetivos del presente capítulo serían los siguientes:

- Uso de espaciadores orgánicos monodentados que presenten grupos funcionales de diferente naturaleza en su composición inicial, más concretamente  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $-\text{NH}_2$  y  $-\text{SH}$ , situados en posición *para* del ácido benzoico, siendo empleados en procesos de síntesis solvotermal.
- Síntesis, caracterización y optimización de los nuevos materiales metal-orgánicos obtenidos, los cuales estarían estructurados a partir de cadenas inorgánicas de aluminio coordinadas a los espaciadores orgánicos monodentados con grupos funcionales en su composición.
- Análisis de los niveles de estructuración obtenidos en la red metal-orgánica, así como estudio de sus propiedades texturales y físico-químicas, atendiendo a su morfología.

- Estudio del comportamiento catalítico en función del nivel estructural alcanzando y de la naturaleza del grupo sustituyente introducido en la red híbrida metal-orgánica.
- Generación de grupos sulfónicos ácidos a través de un proceso de oxidación post-síntesis, partiendo del material híbrido sintetizado con grupos tiol presentes en sus espaciadores orgánicos.
- Evaluación catalítica del material que presenta grupos ácidos en su estructura en reacciones catalíticas demandantes de acidez, para producir principalmente productos de alto valor añadido con interés en química fina.
- Incorporación de nanopartículas metálicas de paladio directamente en el proceso de síntesis, mediante la introducción de un complejo de dicho metal en el gel de síntesis.
- Evaluación de los catalizadores bifuncionales que presentan como centros activos grupos sulfónicos y nanopartículas de paladio previamente introducidas, para llevar a cabo reacciones consecutivas o en cascada.

### 4.3 Experimental

En el presente capítulo, para complementar lo ya estudiado en el capítulo anterior, se pretende analizar el efecto de incorporar espaciadores orgánicos monodentados con diferentes grupos funcionales en posición *para* combinados con nodos octaédricos de aluminio. Para ello, se fijan las condiciones óptimas para la síntesis solvotermal, empleándose en todos los casos como medio de síntesis la mezcla DMF/agua y la misma fuente inorgánica de aluminio como precursor de las unidades de estructura inorgánicas.

#### 4.3.1 Materiales metal-orgánicos con grupos atrayentes y dadores de electrones

##### 4.3.1.1 Síntesis

##### **Materiales metal-orgánicos Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, Al-ITQ-Br, L-MOF-EB, L-MOF-AB y MIL-53(Al)**

Se sintetizaron diferentes materiales metal-orgánicos mediante el empleo de los siguientes ligandos orgánicos: ácido 4-nitrobenzoico (NB, Aldrich), ácido 4-bromobenzoico (BrB, Aldrich), ácido 4-etilbenzoico (EB, Aldrich), ácido 4-aminobenzoico (AB, Aldrich) y ácido tereftálico (BDC, Aldrich). El procedimiento empleado fue el mismo independientemente del ligando incorporado, introduciéndose este (5.33 mmol) en un matraz de vidrio junto con la mezcla de disolventes DMF/agua (20 mL y 25 mL, respectivamente) y calentado a 90°C hasta que la solución está totalmente transparente. A continuación, se prepara una disolución acuosa (5 mL) de la fuente inorgánica de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5.33 mmol), homogeneizándose a temperatura ambiente. Esta última disolución, se añade sobre la primera a 90°C, manteniéndose la mezcla de síntesis a esta temperatura durante 24 h (NB y BrB) o 5 días (EB, AB y BDC). El sólido formado se recupera mediante filtración con abundante DMF y agua destilada, siendo sometido posteriormente a varios procesos consecutivos de lavado con metanol y secado a 60°C y vacío.

##### **Material metal-orgánico Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>**

Siguiendo la metodología anteriormente descrita, se prepara un material híbrido bimetalico. Específicamente, se emplea el espaciador orgánico monodentado NB, con la diferencia de emplear en este caso tanto una fuente



inorgánica de aluminio ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 4.80 mmol) como de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 0.53 mmol) en la solución acuosa (5mL).

#### 4.3.1.2 Evaluación catalítica

##### Cianosililación de benzaldehído

El procedimiento seguido para llevar a cabo la cianosililación de compuestos carbonílicos consistió en introducir una cantidad específica del catalizador empleado (0.5 mol% Al) en un reactor cónico de 2 mL de capacidad. Posteriormente, se añadió el cianotrimetilsilano (*TMSCN*, *TriMethylSilyl Cyanide* 6 mmol) y el benzaldehído (5 mmol), tratando la mezcla a 30°C con agitación magnética constante durante el tiempo necesario para completar la reacción y bajo atmósfera de nitrógeno.

##### Oxidación de tiofenol

Para llevar a cabo la oxidación de tiofenol se introduce en un reactor cónico de 2 mL de capacidad, al igual que en el caso anterior, la cantidad adecuada de catalizador (10 mol% Fe) y 1 mL de acetonitrilo como disolvente. A continuación, se añade 0.48 mmol de tiofenol, agitándose la mezcla de reacción a 70°C, bajo atmósfera de oxígeno durante el tiempo requerido para completar la reacción.

Mencionar que los catalizadores no fueron sometidos a ningún tipo de pretratamiento antes de llevar a cabo el test catalítico. Además, cuando se realiza el test de reciclabilidad y reusabilidad del catalizador híbrido, éste se filtra, se lava con metanol y se seca a 60°C a vacío entre cada uso.

#### 4.3.2 Materiales metal-orgánicos con grupos ácidos e introducción de nanopartículas (NPs) metálicas

##### 4.3.2.1 Síntesis

##### Material metal-orgánico Al-ITQ-SH

Para sintetizar este material metal-orgánico se sigue la metodología del apartado anterior. En este caso, se disuelve 5.33 mmol del espaciador orgánico ácido 4-mercaptobenzoico (-SH, Aldrich) en una mezcla DMF/agua (20 mL y 25 mL, respectivamente) a 90°C. A continuación, la fuente inorgánica de aluminio

( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5.33 mmol) se disuelve fácilmente en agua (5 mL) a temperatura ambiente. Ambas disoluciones se juntan y la mezcla formada se mantiene a 90°C durante 5 días bajo reflujo. El sólido obtenido se recupera por filtración con abundante DMF y agua destilada. Finalmente, se lava repetidas veces con metanol, secándose a 100°C y vacío.

### **Material metal-orgánico Al-ITQ-SH/Pd**

El material híbrido obtenido con la incorporación de paladio, se obtuvo en un solo paso de síntesis siguiendo el procedimiento descrito para el material Al-ITQ-SH, pero añadiendo el precursor de paladio (cloruro de bis(benzonitrilo)paladio (II), Aldrich, 1% en peso) cuando el espaciador orgánico estaba completamente disuelto. Posteriormente, la fuente inorgánica se disuelve a temperatura ambiente en agua y se mezcla con la disolución preparada, manteniéndola a 90°C durante 5 días, al igual que en el caso anterior. Finalmente, se emplea el mismo procedimiento de recuperación y lavado del sólido obtenido.

### **Materiales metal-orgánicos Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd**

Los dos materiales descritos anteriormente, se someten a un proceso de oxidación con el objeto de convertir los grupos tiol en sulfónicos. Cada material (300 mg) se introduce en un matraz de vidrio con una solución etanólica 1M de peróxido de hidrógeno al 30% en peso (15 mL), a 90°C durante 24 horas. Después del tratamiento, el sólido se recupera por filtración lavando con abundante etanol, secándose a 100°C y vacío.

#### **4.3.2.2 Evaluación catalítica**

##### **Reacciones de acetalización**

- **Acetalización de benzaldehído con metanol**

Para llevar a cabo la reacción se emplea un reactor cónico de 2 mL de capacidad, el cual se carga con la cantidad necesaria de catalizador (5, 7.5 o 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$ ), añadiéndose posteriormente 1 mL de metanol. Finalmente, se adiciona benzaldehído (0.33 mmol) y se agita el medio de reacción a 30°C, bajo atmósfera de nitrógeno durante el tiempo necesario para completar la reacción.

- **Acetalización de benzaldehído o vanilina con 1,2-propanodiol**

En este caso, la reacción se prepara en un matraz de vidrio de tres bocas, el cual se conecta a reflujo por una de ellas y se coloca un colector Dean-Stark en otra. El matraz se carga con la cantidad adecuada de catalizador (10-20 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$ ), con 10 mL de tolueno como disolvente y con 1,2-propanodiol (relación benzaldehído:diol 1:2 ó 1:6). A continuación, se introduce benzaldehído o vanilina (3.3 mmol) y se lleva a cabo la reacción a la temperatura deseada (90-150°C), bajo atmósfera de nitrógeno y agitándose continuamente.

### **Esterificación de ácidos alifáticos**

El procedimiento consiste en introducir 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  como catalizador y 1 mL del alcohol en un reactor cónico (2 mL). Posteriormente, se adiciona el ácido alifático (0.4 mmol), llevándose a cabo la reacción a 60, 90 o 120°C, con agitación constante.

### **Reacción de apertura del anillo del óxido de estireno**

La metodología empleada se basa en introducir la carga de catalizador necesaria y 1 mL de metanol en un reactor cónico (2 mL). A continuación, se adiciona óxido de estireno (0.25 mmol) y se lleva a cabo la reacción, con agitación constante, a 30°C durante el tiempo necesario para su finalización.

Para estas reacciones se llevó a cabo un proceso de oxidación intermedio con el objeto de mejorar los resultados obtenidos durante los diferentes usos, empleándose para ello las mismas condiciones de oxidación anteriormente descritas ( $\text{H}_2\text{O}_2$  a 90 °C).

### **Reacción de oxidación-acetalización**

La reacción en dos pasos se lleva a cabo en un único reactor con el material bifuncional que contiene paladio (Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}/\text{Pd}$ ). Primero, se carga el reactor cónico (2 mL) con diferentes cantidades de centros activos (1, 3 ó 5 mol% Pd) en 1 mL de cianobenceno empleado como disolvente de reacción. Posteriormente, se introduce 0.2 mmol de alcohol bencílico y se somete el medio de reacción a 100°C con agitación continua, bajo atmósfera de oxígeno para llevar a cabo el primer paso de la reacción. Una vez completada esta primera etapa, se introduce 1 mL de

metanol y se baja la temperatura hasta los 45°C, continuándose la reacción bajo atmósfera de nitrógeno.

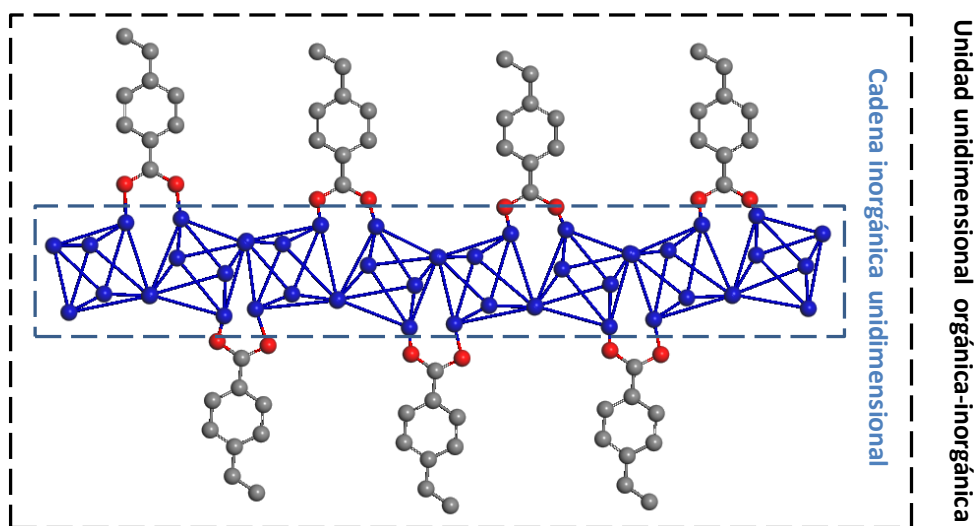
En general, las muestras fueron tomadas periódicamente durante las diferentes reacciones y se analizaron por GC/MS, estando el GC equipado con una columna tipo HP-5 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm) y usando un FID (*Flame Ionization Detector*) como detector.

## 4.4 Resultados y discusión

### 4.4.1 Materiales metal-orgánicos con grupos atrayentes y dadores de electrones

#### 4.4.1.1 Síntesis

En este capítulo se parte de la premisa, a diferencia del anterior, de fijar las condiciones de síntesis y el nodo metálico que servirá como unidad de estructura inorgánica, modificándose la naturaleza de los espaciadores orgánicos empleados. En todos los casos, se utilizan ligandos orgánicos monodentados, siendo de especial relevancia la introducción de diferentes grupos funcionales en su composición localizados en posición *para* respecto al anillo bencílico. De esta manera, se pretenden obtener materiales metal-orgánicos formados a partir de unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas (Esquema 4.1), las cuales se ensamblarán con diferentes niveles de estructuración, analizándose la influencia del grupo sustituyente incorporado. Específicamente, estos espaciadores orgánicos se conectarán a las cadenas inorgánicas formadas por octaedros de aluminio,  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , generando las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas anteriormente mencionadas. En estas sub-estructuras, los octaedros de aluminio se encuentran unidos por dos grupos hidroxilos en posición *trans*, pudiendo encontrarse la otras posiciones coordinadas hasta con cuatro espaciadores monodentados, compartidos con los octaedros adyacentes, siguiendo la estructuración denominada Kagomé, típica en nodos metálicos trivalentes<sup>[29]</sup>. Este tipo de sub-dominios unidimensionales permitiría la obtención de materiales metal-orgánicos con diferentes relaciones [espaciadores orgánicos/nodos de aluminio], pudiendo variar desde 0.5 hasta 2, ya que por cada dos unidades inorgánicas se pueden coordinar entre una y cuatro moléculas de ligandos monodentados.



**Esquema 4.1.** Sub-dominios unidimensionales presentes en los materiales metal-orgánicos sintetizados. Se representa, por simplificar, el caso en el que la relación número de ligandos/nodos de aluminio es 1. En azul se representa la cadena de octaedros de aluminio siguiendo una conformación Kagomé, en gris el espaciador orgánico y en rojo los átomos de oxígeno.

Por lo tanto, se estudiará la influencia del espaciador orgánico seleccionado, utilizado en las condiciones óptimas de síntesis, analizando como interviene el grupo funcional presente en dicho espaciador en el nivel de estructuración alcanzado. Igualmente, la presencia de grupos sustituyentes electrón-dadores o electrón-atrayentes determinará las propiedades texturales y catalíticas de cada material metal-orgánico sintetizado.

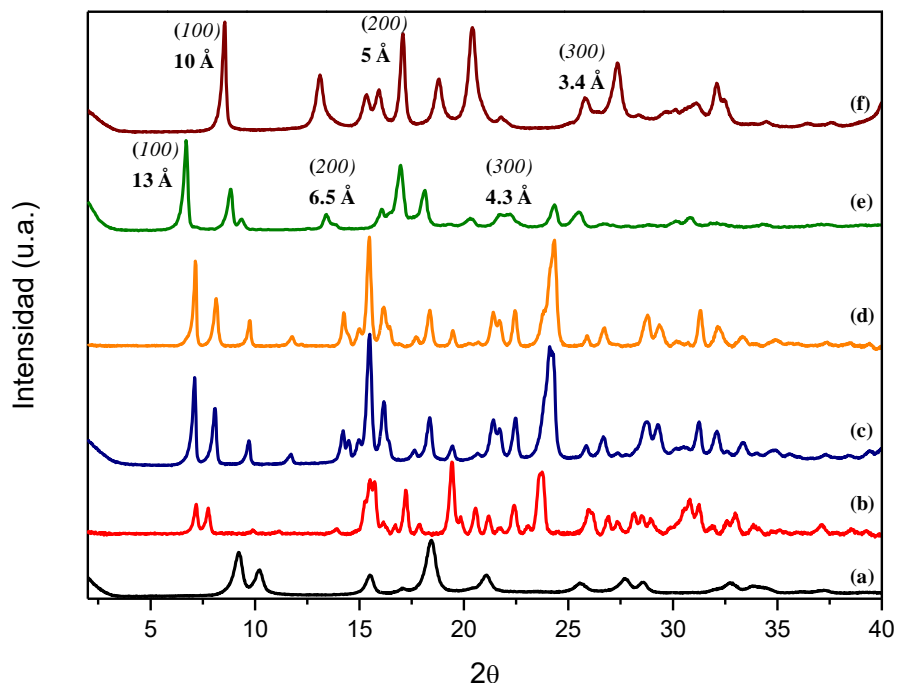
#### 4.4.1.2 Caracterización

##### Difracción de rayos X

En el presente estudio se prepararon cuatro nuevos materiales metal-orgánicos a través de la presencia de diferentes grupos funcionales, nitro, bromo, etilo y amino, los cuales se encuentran en el espaciador orgánico empleado, situados en posición *para* respecto al anillo aromático tipo benzoato. En la selección de los mencionados grupos, se han elegido dos de ellos que poseen la particularidad de ser electrón-atrayentes (*EWG, Electron-Withdrawing Groups*), nitro y bromo, los cuales retirarán densidad electrónica del sistema conjugado, haciéndolo más electrófilo. Gracias a la incorporación de estos dos tipos de

sustituyentes, se esperaría obtener una menor densidad de carga negativa en los grupos carboxílicos presentes en los ligandos orgánicos. Por lo tanto, los centros metálicos no coordinados (*CUS*, *Coordinative Unsaturated Sites*) incluidos en los nodos metálicos de los materiales metal-orgánicos obtenidos, deberían exhibir mayor acidez Lewis. Además, debido a su capacidad para atraer electrones, estos grupos EWG presentan una alta densidad de carga. Por esto, podrían generarse campos electrónicos y fuerzas de dispersión entre los propios espaciadores orgánicos, induciendo un cierto desorden en la formación de los sub-dominios estructurales, lo cual favorecería la generación de materiales metal-orgánicos 3D con una estructuración más compacta.

Los resultados obtenidos para los sólidos sintetizados con los mencionados sustituyentes (Figura 4.14), después del proceso solvotermal, mostraron la formación de materiales metal-orgánicos con una estructuración tipo 3D (Al-ITQ-NO<sub>2</sub> y Al-ITQ-Br). Este hecho se podría asociar a la facilidad para auto-ensamblarse de los ligandos orgánicos y las unidades octaédricas de aluminio debido a la elevada naturaleza polar de la unidad orgánica, por lo que consiguen estabilizarse fácilmente en el medio de síntesis (DMF/agua). Además, como se comentó anteriormente, la presencia de campos electrónicos y de fuerzas de dispersión generadas por esta clase de ligandos orgánicos, tienden a producir materiales metal-orgánicos 3D, compactos y con un cierto desorden. Los difractogramas obtenidos para esta clase de materiales híbridos, son similares a los del material 3D convencional MIL-53(Al). Específicamente, el material que contiene grupos nitro en su estructura (Al-ITQ-NO<sub>2</sub>), presenta una mayor cristalinidad debido, probablemente, a que se alcanza una mayor regularidad en la distribución de los sub-dominios orgánicos-inorgánicos.



**Figura 4.14.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-Br, (c) Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, (d) Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, (e) L-MOF-EB y (f) L-MOF-AB.

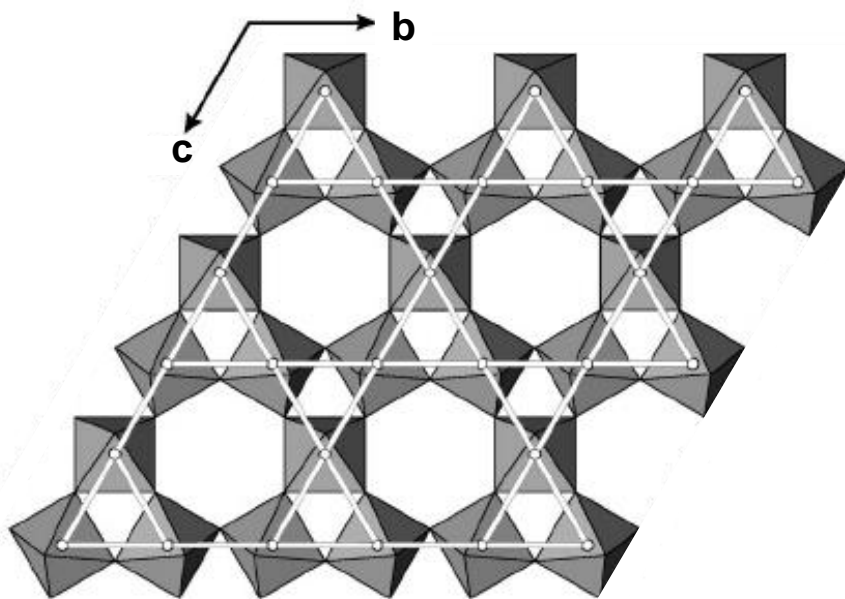
Considerando la posible utilización de estos materiales híbridos en diversas aplicaciones, puede ser de gran interés la preparación de materiales metal-orgánicos que contengan más de un tipo de nodos metálicos en su estructura, debido a la posibilidad de llevar a cabo diferentes procesos catalíticos, en los que cada centro metálico pueda tener un papel singular o pueda generar un efecto cooperativo, incrementando la actividad catalítica inicial. Por estas razones, se preparó un material metal-orgánico bimetalico, denominado Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, en el que se emplea el espaciador orgánico con grupos nitro en posición *para* (NB) del anillo aromático y dos fuentes inorgánicas distintas, una de aluminio y la otra de hierro (apartado 4.3.1). Tras el proceso de síntesis, se consigue obtener una estructuración 3D con la efectiva incorporación de las dos clases de nodos metálicos, sin modificar la estructuración obtenida cuando solo se emplea aluminio como elemento metálico. De hecho, como se muestra en la Figura 4.14, los materiales híbridos Al-ITQ-Br, Al-ITQ-NO<sub>2</sub> y Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> muestran difractogramas similares.



Por el contrario, los otros dos grupos sustituyentes seleccionados, amino y etilo, tienen la capacidad de dar electrones (*EDG*, *Electron-Donating Groups*), proporcionando densidad electrónica al sistema conjugado y haciendo a los ligandos aromáticos más nucleófilos. Debido a la incorporación de estos dos grupos, se podría esperar un incremento de la densidad de carga negativa de los grupos carboxílicos. Por lo tanto, los centros metálicos no coordinados presentes en las unidades de construcción inorgánicas de los materiales metal-orgánicos, exhibirían una acidez Lewis menor. Además, desde un punto de vista estructural, cabe destacar que aunque estos dos grupos funcionales presentan diferentes propiedades químicas, se puede llegar a alcanzar una morfología similar. Por un lado, debido a la presencia de los átomos de nitrógeno, los grupos amino son capaces de establecer puentes de hidrógeno entre ellos, favoreciendo un elevado nivel de organización entre estos espaciadores orgánicos durante el proceso de síntesis solvotermal. Por su parte, los grupos etilos poseen la tendencia de mantenerse ordenados entre ellos, como consecuencia de las fuerzas de Van der Waals que se establecen. Por todo ello, en ambos casos, se alcanza un elevado grado de organización cuando se emplean espaciadores orgánicos que poseen en su estructura esta clase de grupos funcionales.

Como se aprecia en la Figura 4.14, se obtuvieron materiales 2D con una morfología laminar, denominados L-MOF-AB y L-MOF-EB, formados a través de la asociación de cadenas inorgánicas de octaedros de aluminio separadas por los espaciadores orgánicos monodentados, los cuales se sitúan, probablemente, de manera perpendicular a los nodos metálicos (Esquema 4.1). Los difractogramas de estas muestras exhibieron la banda de difracción a bajo ángulo (*100*), característica de sólidos con ordenamiento laminar, los cuales estarían constituidos por láminas individuales dispuestas perpendicularmente al eje *a*. Estos materiales mostraron diferentes espaciados basales debido a la variación en la separación entre las láminas individuales, dependiendo del grupo funcional presente en los espaciadores orgánicos. Específicamente, estas láminas individuales estarían formadas por la asociación entre sí de las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas (Esquema 4.2), lo cual favorecería en estos casos una estructuración bidimensional, separadas por los ligandos orgánicos que se encontrarían localizados en el espacio interlaminar. En este caso, los octaedros de aluminio estarían organizados en el plano *bc*, siguiendo un sistema de estructuración tipo Kagomé, característicos de materiales laminares formados por octaedros de metales trivalentes, formando láminas compuestas por anillos hexagonales delimitados por seis anillos

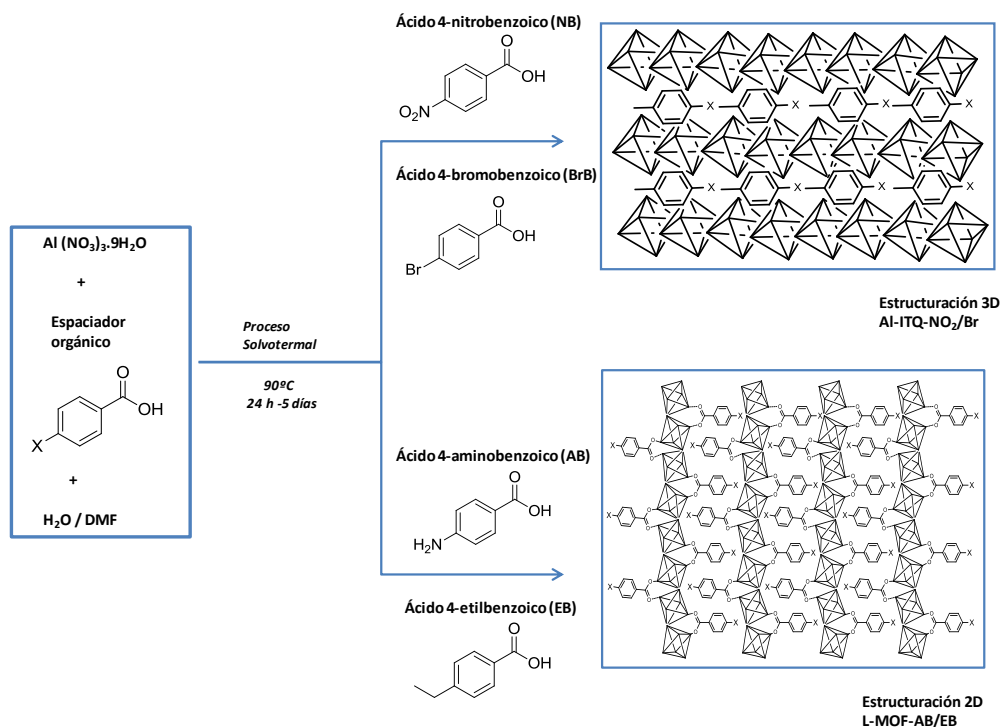
triangulares (Figura 4.15)<sup>[30]</sup>. Además, los difractogramas muestran las bandas de reflexión adicionales  $(200)$  y  $(300)$ , confirmando la separación regular y homogénea entre las sucesivas láminas individuales formadas por unidades orgánicas-inorgánicas.



**Figura 4.15.** Representación de las láminas presentes en los sólidos L-MOF-AB y L-MOF-EB, basadas en la asociación de octaedros de aluminio en un sistema Kagomé. Los espaciadores fueron omitidos por claridad<sup>[30]</sup>.

Específicamente, las bandas de difracción  $(100)$  se observaron con un espaciado basal de  $\sim 13$  Å y  $\sim 10$  Å para los materiales laminares L-MOF-EB y L-MOF-AB, respectivamente. Considerando que la longitud molecular de los espaciadores orgánicos EB y AB son de 6.3 Å y 5.4 Å, respectivamente, estando ambos directamente coordinados a los octaedros de aluminio, sería posible estimar el espesor de cada cadena inorgánica, encontrándose este valor entre 4-5 Å, siendo similar a las dimensiones moleculares de los clústeres de aluminio octaédricos individuales. En particular, dependiendo del ligando orgánico empleado y del material híbrido finalmente formado, el número de unidades orgánicas coordinadas a la cadena inorgánica de octaedros metálicos podría ser diferente, factor que se analizará a través del análisis elemental que se discutirá más adelante en el presente apartado.

Por todo lo dicho, los resultados obtenidos por difracción de rayos X mostraron que las propiedades electrónicas y la polaridad de los grupos sustituyentes situados en posición *para* del anillo aromático en los espaciadores orgánicos empleados, son un factor importante para modular la morfología presente en los materiales híbridos finalmente obtenidos bajo las mismas condiciones de síntesis solvotermal (Esquema 4.2). Particularmente, cuando se incorporaron grupos EWG, fue necesario emplear tiempos de síntesis más reducidos, probablemente causado por la rápida dispersión de estos sustituyentes en el medio de síntesis que junto con las unidades inorgánicas, forman finalmente materiales 3D compactos donde ambas unidades de construcción se encuentran muy próximas entre sí. Además, se ha incorporado un segundo nodo metálico de hierro, junto con unidades inorgánicas de aluminio y el espaciador orgánico NB, obteniéndose sólidos metal-orgánicos sin modificación de la estructura 3D híbrida obtenida cuando solo se emplean nodos metálicos de aluminio.



**Esquema 4.2.** Representación esquemática de las rutas de síntesis empleadas para obtener materiales metal-orgánicos con diferentes morfologías empleando ligandos monodentados con diferentes grupos sustituyentes en posición *para* del anillo aromático.

Sin embargo, cuando grupos EDG fueron introducidos en el proceso solvotermal, los materiales obtenidos necesitaron mayores tiempos de síntesis. En este caso, se debe de generar una interfase en el medio de síntesis DMF/agua que promueve una menor interacción entre las diferentes unidades de estructura que necesitan más tiempo para ensamblarse. Es por ello que se obtienen materiales metal-orgánicos con una organización laminar en las que las láminas individuales están basadas en la asociación de unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, separadas por los ligandos orgánicos situados en el espacio interlaminar, estando favorecida esta disposición laminar por las interacciones de Van der Waals y puentes de hidrogeno que se establecen entre los espaciadores orgánicos. En general, se aprecia en los difractogramas una mayor similitud entre los materiales 3D Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, Al-ITQ-Br y Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> con respecto al convencional MIL-53(Al), que los materiales 2D L-MOF-EB y L-MOF-AB. Por todo lo dicho, en función de los espaciadores orgánicos utilizados en el proceso de síntesis solvotermal, se pueden obtener dos niveles diferentes de estructuración 3D o 2D, estando los materiales, en todos los casos, basados en el ensamblamiento de las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas.

### **Análisis elemental y químico**

El contenido orgánico presente en las diferentes redes metal-orgánicas aquí sintetizadas, se estima a través del análisis elemental (C,H,N) mostrado en la Tabla 4.1. Los resultados indican que todos los espaciadores orgánicos fueron efectivamente introducidos en la estructura final, independientemente del grupo funcional presente. Los materiales híbridos con grupos electrón-atrayentes en su estructura (Al-ITQ-Br y Al-ITQ-NO<sub>2</sub>), presentan un contenido orgánico similar al encontrado para el material 3D convencional MIL-53(Al), ~40% wt, observándose también valores similares para el material metal-orgánico bimetalico (Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>). Estos resultados corroborarían la similar morfología alcanzada para esta clase de materiales híbridos, donde las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas se auto-ensamblan para formar materiales 3D más compactos.

Sin embargo, los materiales híbridos laminares presentaron valores diferentes de contenido orgánico en su estructura. Específicamente, el material denominado L-MOF-EB presenta el mayor contenido orgánico, ~60% wt, debido a una elevada incorporación del espaciador orgánico EB, que además posee un mayor número de átomos de carbono en su cadena alifática. Por el contrario, el sólido denominado L-MOF-AB presenta aproximadamente un 30% wt de carbono,

siendo este valor el más bajo obtenido en esta familia de materiales, por el hecho de incorporar un menor número de espaciadores orgánicos entre las láminas individuales de la red metal-orgánica. En ambos casos, el número de espaciadores orgánicos por nodo de aluminio se encuentra próximo a valores entre 1 y 2, encontrándose probablemente ambos coordinados en los lados opuestos de la cadena inorgánica, lo cual facilita la organización laminar finalmente alcanzada (Tabla 4.1).

En relación al contenido de nitrógeno presente en las muestras, se aprecia un valor cercano a cero para los materiales donde el espaciador orgánico no presenta nitrógeno en su composición. En el caso de los materiales Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> y L-MOF-AB que contienen grupos nitro y amino, respectivamente, se obtuvieron relaciones C/N experimental cercanas a las teóricas, confirmando la efectiva incorporación y la correcta composición de estos espaciadores orgánicos presentes en la red híbrida final.

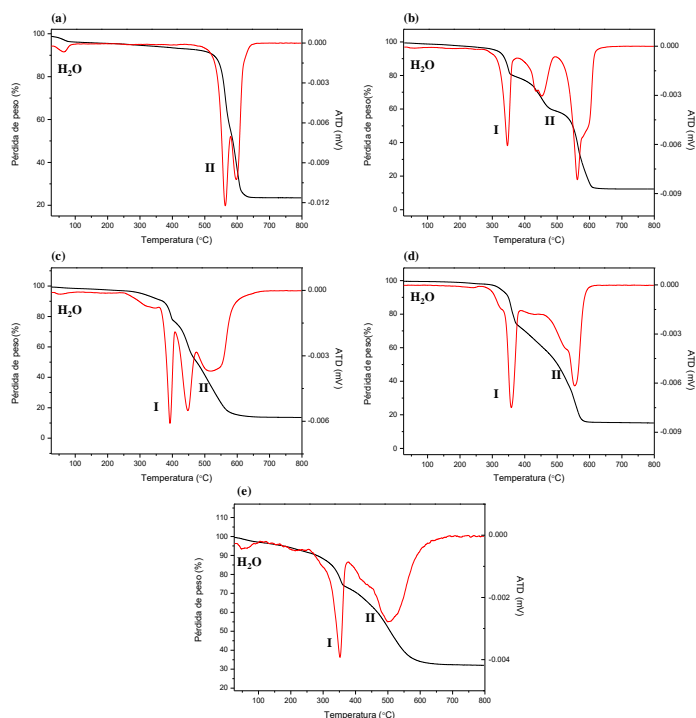
**Tabla 4.1.** Análisis elemental y químico del material convencional MIL-53(Al) y de los materiales Al-ITQ-Br, Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, L-MOF-EB y L-MOF-AB.

Muestra	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	Cont.Org. <sup>a</sup> CHN <sup>b</sup>	ΔTG <sup>c</sup>	Al <sup>a</sup>	Fe <sup>a</sup>	C/N <sub>Ex</sub>	C/N <sub>Te</sub>	Nº Lig. <sup>d</sup> /Al
MIL-53(Al)	43.8	2.6	0.0	46.4	72.6	12.0	---	---	---	1.0
Al-ITQ-Br	37.0	2.3	0.0	39.3	88.0	7.8	---	---	---	1.5
Al-ITQ- NO <sub>2</sub>	45.7	2.9	7.0	55.6	83.1	6.8	---	7.6	7.0	2.1
Al/Fe- ITQ-NO <sub>2</sub>	37.2	2.7	6.1	46.0	---	6.9	3.6	7.1	7.0	1.7
L-MOF-EB	61.5	5.6	0.0	67.1	84.4	9.0	---	---	---	1.7
L-MOF-AB	31.8	3.6	4.7	40.1	64.0	12.6	---	7.8	7.0	0.8

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta la contribución del agua de hidratación. <sup>d</sup> Número de ligandos orgánicos por nodo de aluminio.

## Análisis termogravimétrico

En la Figura 4.16 se muestran las curvas termogravimétricas y sus respectivas derivadas de los sólidos obtenidos, evidenciando las pérdidas de peso correspondientes a los diferentes espaciadores orgánicos incorporados en las estructuras metal-orgánicas, mostrando también su estabilidad térmica. Sin considerar el agua de hidratación ni las posibles moléculas de DMF residual, detectadas entre 80°C-150°C, se identificaron dos pérdidas de peso principales. La primera (I) se encuentra localizada entre 300°C y 400°C, la cual es asignada no solo a los sustituyentes presentes en los espaciadores orgánicos, sino también al fenómeno de deshidratación que sucede por la descomposición parcial de los octaedros presentes en las cadenas inorgánicas ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ). Este hecho contribuye al mayor contenido estimado por el análisis termogravimétrico comparado con el análisis elemental analizado anteriormente, debido a la eliminación de especies oxigenadas de estas unidades inorgánicas.

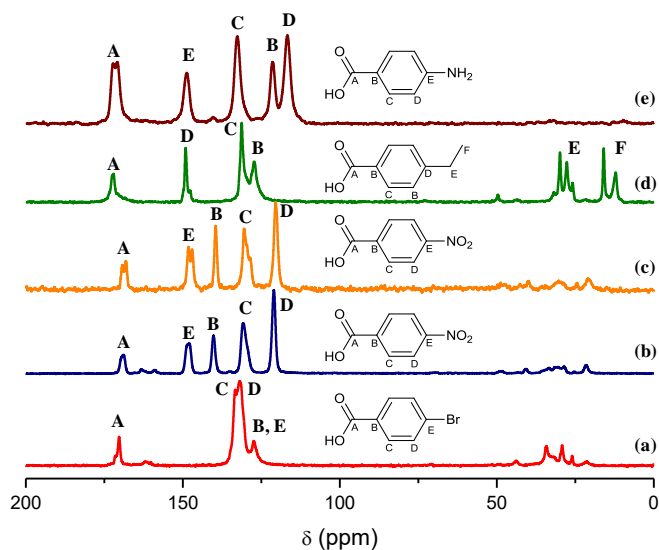


**Figura 4.16.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-Br, (c) Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB.

La segunda pérdida principal de peso (II) se detecta entre 450°C y 600°C, debida a los anillos aromáticos de los espaciadores orgánicos que se eliminan a mayores temperaturas.

## Resonancia Magnética Nuclear

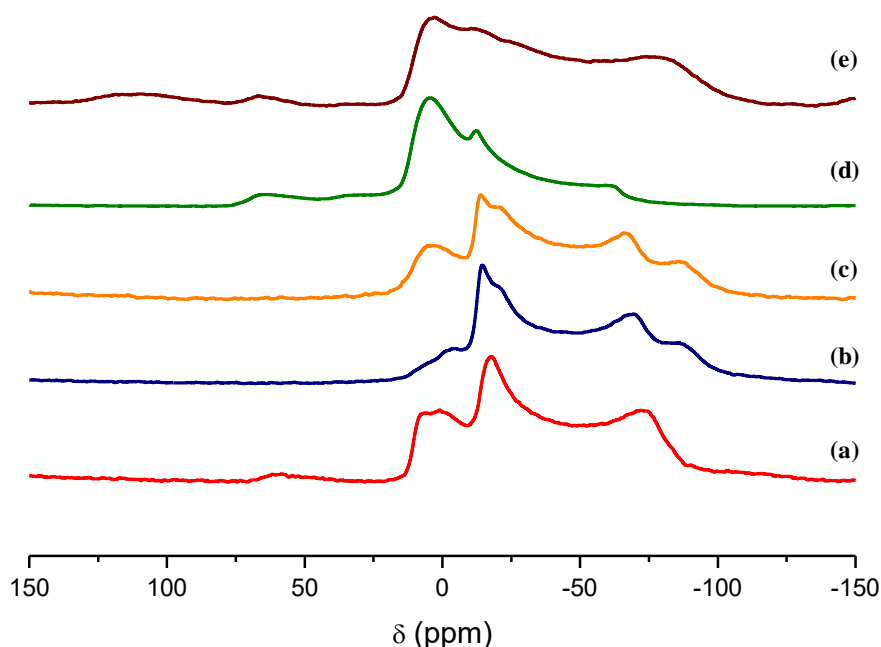
En la Figura 4.17 se muestra los espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos descritos anteriormente. Los espectros muestran señales situadas entre 110 y 160 ppm, las cuales son asignadas a los átomos de carbono del anillo aromático presente en todos los espaciadores orgánicos incorporados. Además, se observa una señal a desplazamientos químicos mayores,  $\sim 170$  ppm, debido al átomo de carbono del grupo carboxilato. Específicamente, para el sólido L-MOF-EB se detectan señales entre 10 y 40 ppm que provienen de los átomos de carbono del grupo etilo ( $-\text{CH}_2-$ ) presente en el espaciador orgánico empleado en la síntesis de este material metal-orgánico. En este mismo rango, se observan varias señales de menor intensidad, las cuales son atribuidas a la presencia de DMF y metanol residual, debido al proceso solvotermal y a los sucesivos lavados realizados, respectivamente.



**Figura 4.17.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos sintetizados con diferentes espaciadores orgánicos en su red metal-orgánica: (a) Al-ITQ-Br, (b) Al-ITQ- $\text{NO}_2$ , (c) Al/Fe-ITQ- $\text{NO}_2$ , (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB.

Por todo lo dicho, los espectros de RMN confirman la total integridad de los espaciadores orgánicos monodentados empleados en el proceso de síntesis solvotermal, así como su efectiva coordinación a las cadenas inorgánicas formadas por octaedros de aluminio.

Por otro lado, en los espectros de RMN BD/MAS de  $^{27}\text{Al}$  de estos materiales híbridos, se muestran el entorno del aluminio en la red estructural metal-orgánica (Figura 4.18). En todos los espectros, se detectan principalmente una señal de resonancia centrada aproximadamente a 0 ppm, poniendo en evidencia la efectiva formación de los octaedros de aluminio  $[\text{AlO}_6]$  presentes en todos los materiales metal-orgánicos sintetizados. Además, los espectros presentan una forma característica que evidencia un carácter cuadrupolar, debido a la presencia de agua en el medio de síntesis que interactúa con los centros de aluminio octaédricos, favoreciendo una señal ancha causada por la generación de un gradiente eléctrico en dichos centros <sup>[31]</sup>.

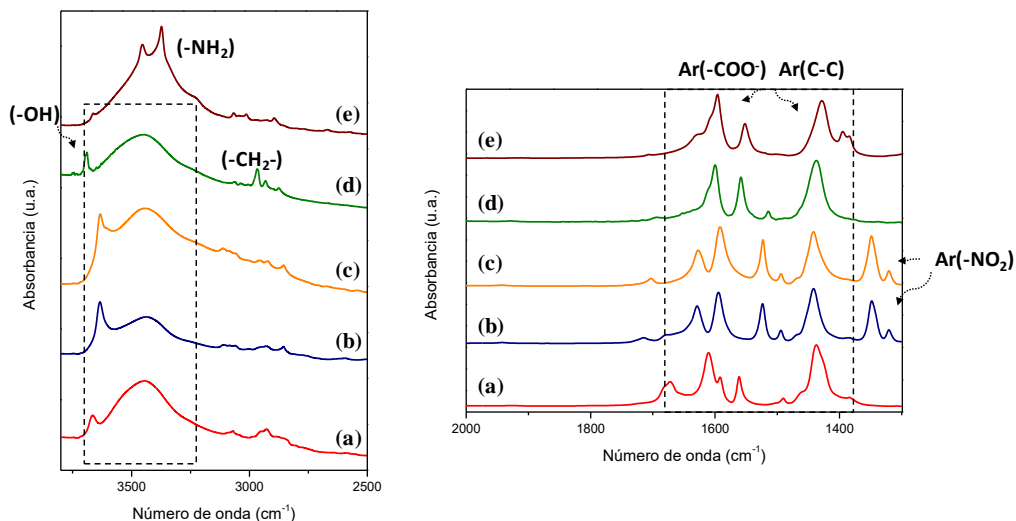


**Figura 4.18.** Espectros de RMN BD/MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales híbridos con diferentes espaciadores orgánicos en su red metal-orgánica: (a) Al-ITQ-Br, (b) Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, (c) Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB.



## Espectroscopía infrarroja

En la Figura 4.19 se muestran los espectros de infrarrojo de los materiales híbridos sintetizados con los diferentes grupos funcionales incorporados en su red metal-orgánica a través de los espaciadores orgánicos. En todos los casos, es posible observar varias señales entre  $1400$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ , debido a los grupos carboxilatos coordinados a las cadenas inorgánicas de aluminio. Específicamente, las bandas detectadas entre  $1550$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones asimétricas *stretching* de dichos grupos, siendo observadas las vibraciones simétricas a longitudes de ondas menores, entre  $1400$  y  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Además, en este rango de longitudes de onda se observa también la presencia de las bandas asociadas a los enlaces C-C, debido a las unidades aromáticas de los diferentes ligandos orgánicos incorporados. En el rango  $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  se detecta una banda ancha debida tanto a los grupos -OH del agua de hidratación como a las unidades octaédricas que conforman las cadenas inorgánicas ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ) presentes en la estructura metal-orgánica final. Particularmente, el espectro del material L-MOF-AB muestra dos bandas a  $3450$  y  $3370\text{ cm}^{-1}$  asignadas a los grupos amino incorporados en el espacio interlaminar. La cadena alifática ( $-\text{CH}_2$ ) que proviene del grupo etilo del espaciador orgánico EB, se refleja en las señales a  $2960$  y  $2930\text{ cm}^{-1}$ , confirmando la presencia de dicho sustituyente en la estructura del material híbrido final. Además, las señales asignadas a los grupos nitro presentes en los materiales Al-ITQ- $\text{NO}_2$  y Al/Fe-ITQ- $\text{NO}_2$ , se detectan a  $\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ . Por todo lo dicho, la espectroscopía de infrarrojo corrobora, junto con los resultados de RMN comentados en el apartado anterior, la integridad de los ligandos orgánicos y su presencia en la estructura de los materiales metal-orgánicos 3D y 2D finalmente obtenidos.

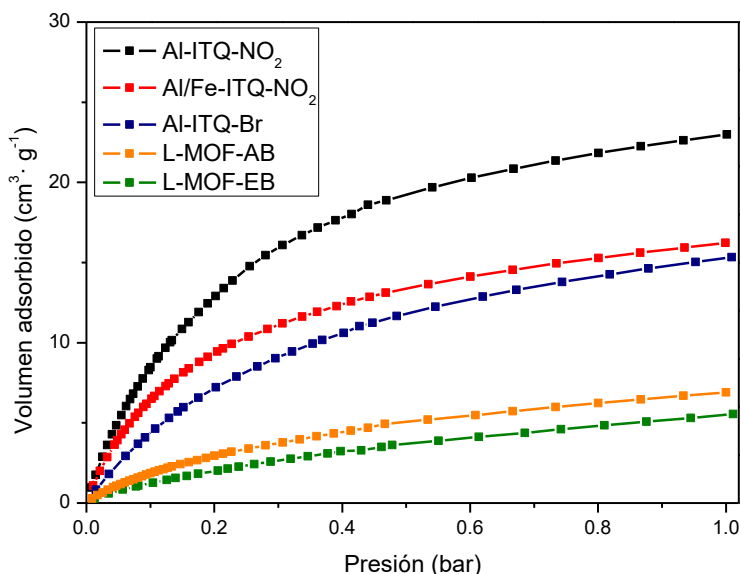


**Figura 4.19.** Espectros de infrarrojo de los materiales híbridos con diferentes espaciadores orgánicos: (a) Al-ITQ-Br, (b) Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, (c) Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB

### Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los diferentes materiales híbridos aquí sintetizados son estudiadas a través de las isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub> (Figura 4.20 y Tabla 4.2). Es importante considerar que la introducción de los diferentes grupos funcionales, a través de los espaciadores orgánicos monodentados incluidos en la estructura final, y la diversidad estructural alcanzada con cada uno de ellos (3D y 2D), podría influenciar las propiedades de adsorción de los mismos. La capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> fue estudiada a 0°C y hasta 1 bar de presión, siendo obtenidas en todos los casos, isothermas de tipo II características de sólidos con porosidad reducida. En general, la elevada concentración de ligandos orgánicos incorporados en la red metal-orgánica final, no favorece la generación de cavidades porosas libres. Además, el marcado carácter hidrofóbico de estos sólidos, dificultarían la correcta adsorción del gas de medida. Estos factores, pueden impedir la correcta estimación de las propiedades texturales y la determinación óptima de la capacidad de adsorción de los materiales metal-orgánicos. Considerando estos factores, los valores más elevados para la adsorción de CO<sub>2</sub> se obtuvieron para los materiales obtenidos con estructuración 3D, siendo consecuencia, probablemente, de la mayor porosidad que presentan sus cavidades que favorecen un menor impedimento para la difusión del gas de medida.

Especialmente, el material Al-ITQ-NO<sub>2</sub> alcanza el valor más elevado de volumen poroso libre (24.3 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>), siendo ligeramente inferior para el material Al-ITQ-Br (14.7 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>). Para los materiales laminares, se obtuvieron capacidades de adsorción menores, debido a la elevada ocupación del espacio interlaminar por los ligandos orgánicos, generando problemas difusionales de las moléculas de CO<sub>2</sub>. Más específicamente, el material L-MOF-EB presenta el valor más bajo de volumen poroso libre (4.8 cm<sup>3</sup>·g<sup>-1</sup>), ya que posee el mayor contenido orgánico de los materiales sintetizados, dificultando la difusión de las moléculas de CO<sub>2</sub>.



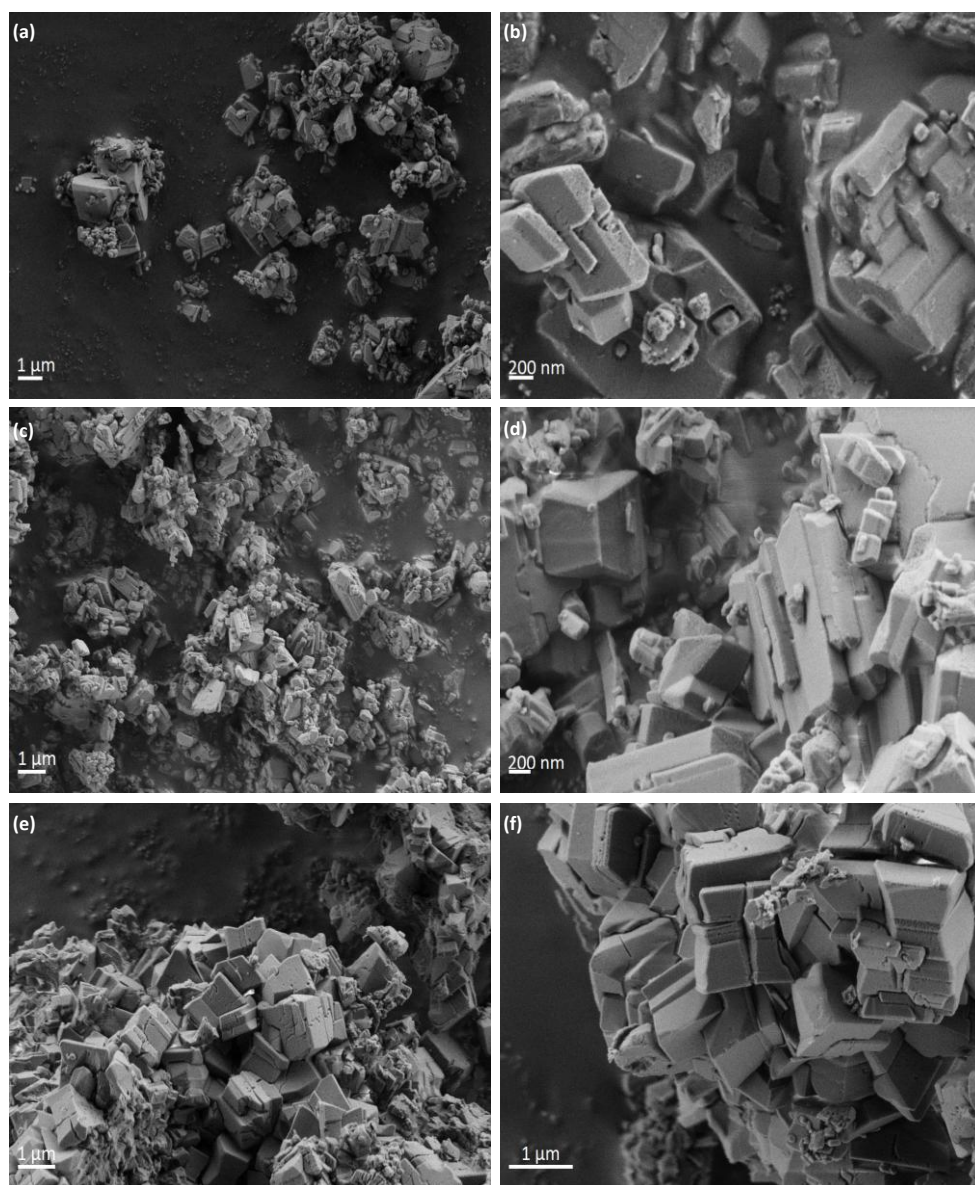
**Figura 4.20.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C hasta 1 bar de presión para los diferentes materiales híbridos sintetizados.

**Tabla 4.2.** Volumen adsorbido para los materiales metal-orgánicos con diferentes grupos funcionales obtenidos a través de la adsorción de CO<sub>2</sub>.

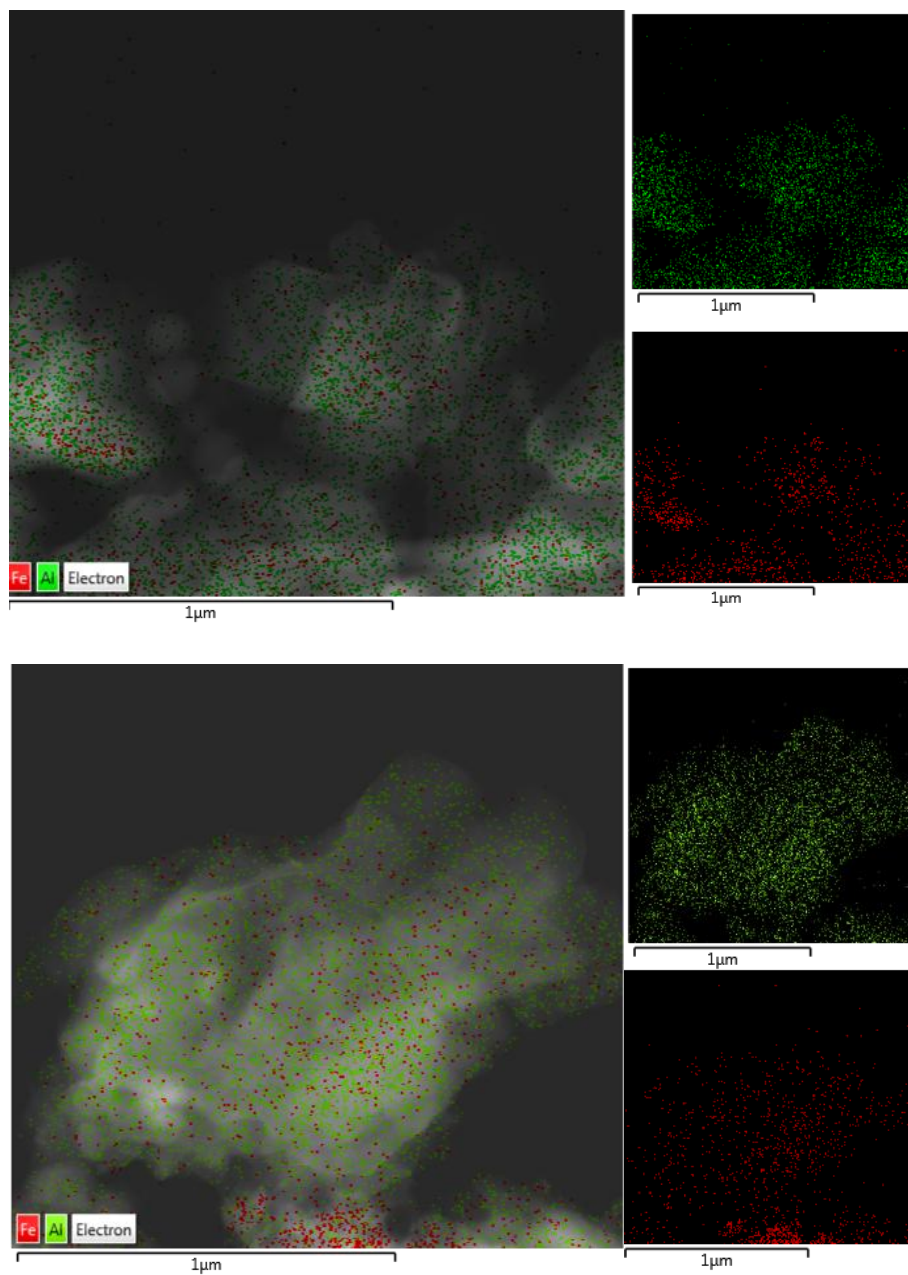
Muestra	Volumen adsorbido (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Al-ITQ-NO <sub>2</sub>	24.3
Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub>	16.1
Al-ITQ-Br	14.7
L-MOF-EB	4.8
L-MOF-AB	6.3

### Microscopía electrónica

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo y de transmisión (*FESEM*, *Field Emission Scanning Electron Microscopy* y *TEM*, *Transmission Electron Microscopy*, respectivamente), confirman la morfología propuesta durante el presente capítulo para los diferentes materiales híbridos (3D y 2D). La Figura 4.21 muestra las imágenes de FESEM de los materiales 3D preparados a través de los espaciadores orgánicos que contienen sustituyentes electrón-atrayentes (-Br y -NO<sub>2</sub>) en su red metal-orgánica. En todos los casos, se puede observar la existencia de cristales con aspecto 3D con forma rectangular, indicando una topología compacta y robusta a través de la asociación entre las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas que actúan como unidades de construcción. Además, las imágenes obtenidas por FESEM confirmaron que los materiales híbridos Al-ITQ-Br, Al-ITQ-NO<sub>2</sub> y Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> exhiben una morfología similar, estando este resultado en concordancia con los obtenidos por los difractogramas (Figura 4.14), mostrando la formación de materiales compactos similares al convencional MIL-53(Al). Adicionalmente, se realiza un análisis EDS-STEM (*Energy Dispersive Detector- Scanning Transmission Electron Microscopy*) para el material bimetálico que confirmó una distribución homogénea, a lo largo de la estructura metal-orgánica, de los dos tipos de nodos metálicos, hierro y aluminio, presentes en el material híbrido Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> (Figura 4.22).

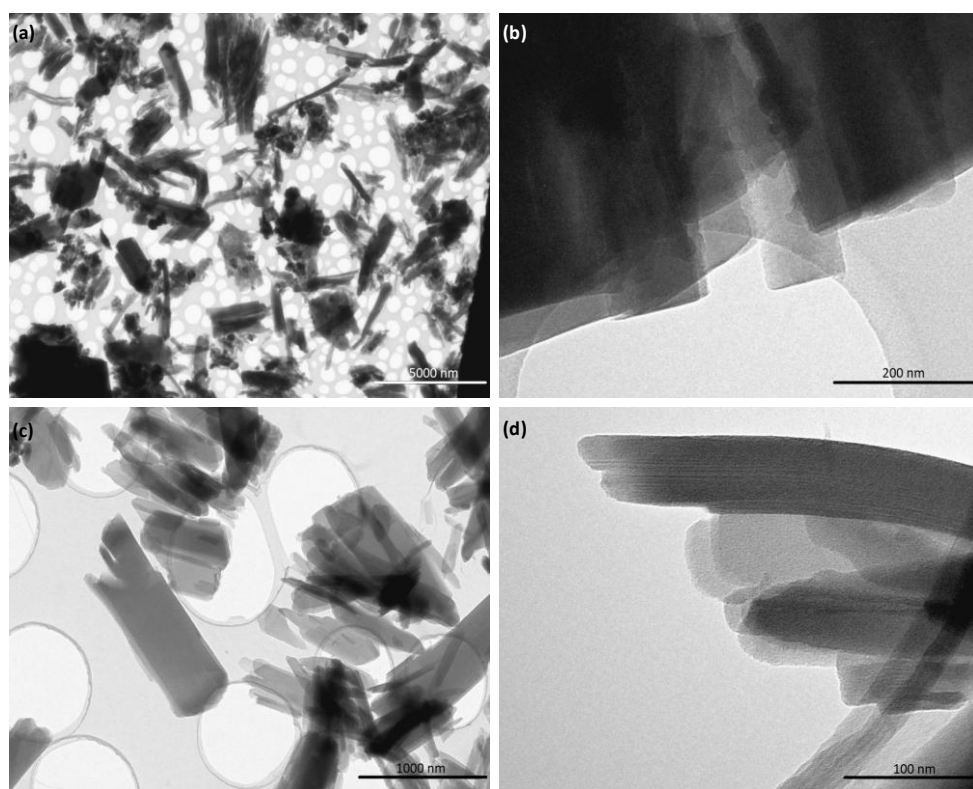


**Figura 4.21.** Imágenes obtenidas por FESEM de los materiales con estructuración 3D: (a) y (b) Al-ITQ-Br, (c) y (d) Al-ITQ-NO<sub>2</sub> y (e) y (f) Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>.



**Figura 4.22.** Análisis EDS-STEM para los dos elementos metálicos, Al y Fe, incorporados en el material 3D Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>.

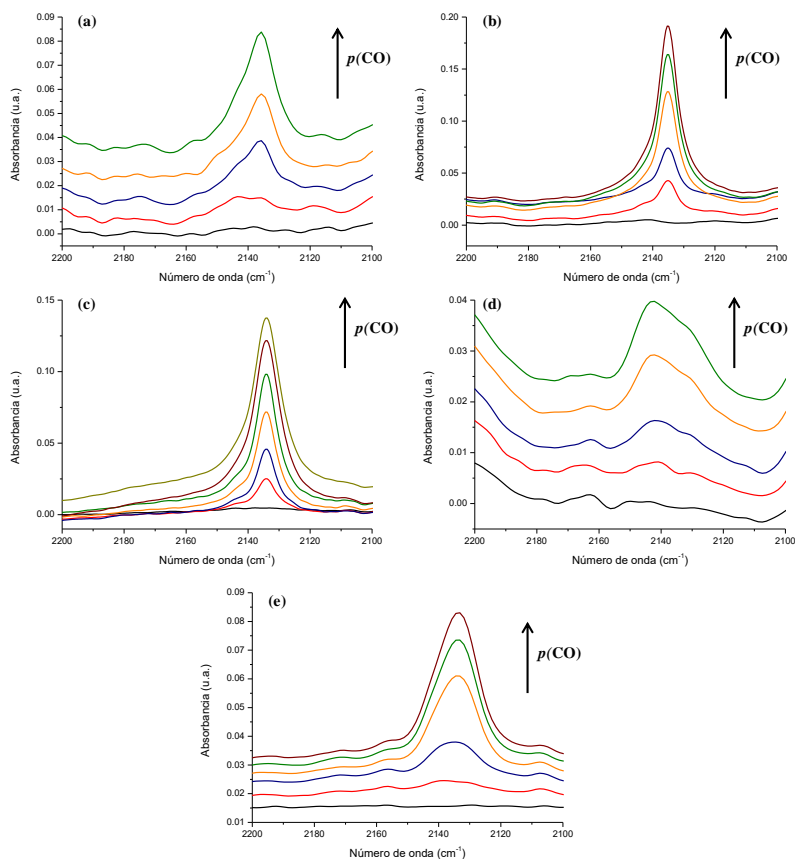
Por otro lado, la Figura 4.23 muestra imágenes TEM de las muestras obtenidas cuando grupos dadores de electrones ( $-\text{NH}_2$  y  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) se incorporaron en la red metal-orgánica final. En estos casos, es posible confirmar la morfología laminar de los sólidos L-MOF-EB y L-MOF-AB. Específicamente, el material laminar con grupos etilos, está basado en la formación de cristales superpuestos entre ellos, formando bloques aglomerados con morfología laminar. Para los materiales con grupos aminos en su estructura, se observa una estructuración laminar similar, siendo posible detectar la presencia de láminas individuales apiladas de manera ordenada distinguiéndose incluso el espacio interlaminar (Figura 4.23 (d)).



**Figura 4.23.** Imágenes TEM de los materiales 2D: (a) y (b) L-MOF-EB y (c) y (d) L-MOF-AB.

## Adsorción de CO para la determinación de centros ácidos

Para verificar la acidez Lewis de los diferentes materiales metal-orgánicos, se empleó la espectroscopía de infrarrojo mediante la adsorción de CO a baja temperatura (100K) (Figura 4.24). En todos los casos, se observa una banda localizada entre  $2130\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$ , independientemente del sólido estudiado, confirmando la presencia de centros ácidos Lewis en la red estructural, los cuales contribuirán a la actividad catalítica final exhibida por los materiales. La adsorción de CO es un proceso reversible, desapareciendo gradualmente dicha banda después del tratamiento, confirmando la interacción de las moléculas de CO con los centros ácidos del material.



**Figura 4.24.** Espectros de infrarrojo cuando se incrementa la cantidad adsorbida de CO a baja temperatura (100K): (a) Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, (b) Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, (c) Al-ITQ-Br, (d) L-MOF-AB y (e) L-MOF-EB.



#### 4.4.1.3 Evaluación catalítica

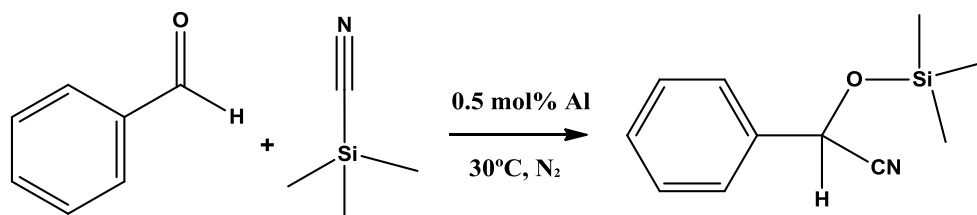
Los materiales metal-orgánicos han sido ampliamente utilizados durante los últimos años como catalizadores heterogéneos, ya que ofrecen numerosas ventajas tales como la presencia de diferentes tipos de centros activos en la red híbrida, bien introducidos como clústeres metálicos o bien a través de los ligandos orgánicos funcionalizados. Más específicamente, esta clase de materiales híbridos se han empleado de manera satisfactoria como catalizadores heterogéneos gracias a la presencia de centros metálicos no coordinados (CUS), que pueden actuar como ácidos de tipo Lewis<sup>[32]</sup>.

Como se ha descrito anteriormente a lo largo de este capítulo, se han preparado diferentes materiales metal-orgánicos con distintos niveles de estructuración a través del uso de cuatro espaciadores orgánicos monodentados, generándose en la red inorgánica centros metálicos con vacantes a modo de defectos estructurales (CUS, *Coordinatively Unsaturated Sites*). Tal y como se ha comentado en apartados anteriores, se esperaría que los distintos materiales tengan propiedades diferentes, viéndose influenciada la fuerza ácida de los centros Lewis, donde la incorporación de grupos dadores de electrones ( $-\text{NH}_2$  y  $-\text{C}_2\text{H}_5$ ) podrían generar centros Lewis con una menor fuerza ácida, mientras que la incorporación en la red metal-orgánica de grupos electrón-atrayentes ( $-\text{NO}_2$  y  $-\text{Br}$ ) producirían centros Lewis con mayor acidez. Además, es importante considerar la diferencia existente en la morfología de los materiales híbridos sintetizados, ya que este hecho puede modificar sus propiedades texturales, carácter hidrófobo/hidrófilo, porosidad y accesibilidad hacia los centros activos. Por lo tanto, la actividad catalítica finalmente obtenida será dependiente de ambos factores, no solo de la naturaleza del sustituyente sino también de la morfología presente en la red metal-orgánica.

Considerando estas razones, se analizó la importancia del espaciador orgánico monodentado funcionalizado, mediante la comparación del comportamiento catalítico de los diferentes materiales obtenidos en la producción de cianohidrinas a través de la cianosililación de compuestos carbonílicos, la cual constituye una importante ruta para producir productos que contienen el grupo CN en su composición a través de reacciones de formación de enlaces C-C. Los compuestos generados son de gran interés como intermedios en la síntesis de ácidos  $\alpha$ -hidróxidos y  $\alpha$ -aminoácidos<sup>[33]</sup>. Se ha descrito en la bibliografía que dicha reacción puede ser realizada a través de catálisis homogénea con el uso de ácidos/bases de Lewis, así como por moléculas orgánicas no metálicas, existiendo

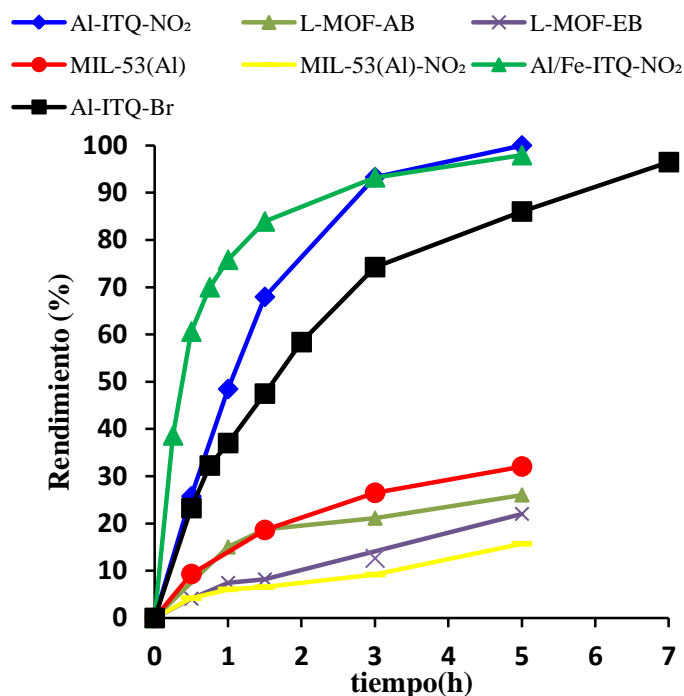
problemas en las etapas de separación y de reciclabilidad del catalizador<sup>[34]</sup>. Además, a través de catálisis heterogénea se han empleado diferentes materiales metal-orgánicos tales como HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*), MIL-47(V), UiO66(Zr) y MIL-53(Al), para llevar a cabo la reacción de cianosililación con altos rendimientos y selectividades, siendo estos valores comparables con los obtenidos para otros catalizadores sólidos basados en sílice como zeolitas o materiales mesoporosos<sup>[35]</sup>.

Con el objeto de desarrollar procesos medioambientalmente sostenibles<sup>[36]</sup>, se llevó a cabo la cianosililación sin necesidad de emplear disolventes en el medio de reacción. Este tipo de procesos catalíticos presentan las ventajas de producir menos subproductos, reducir el consumo energético y evitar pasos posteriores de purificación. Por todo lo mencionado, se evaluaron las propiedades catalíticas de los diferentes materiales metal-orgánicos aquí estudiados en la cianosililación de benzaldehído con cianotrimetilsilano (TMSCN), sin emplear disolventes en el medio de reacción (Esquema 4.3).



**Esquema 4.3.** Representación de la cianosililación de benzaldehído bajo las condiciones empleadas.

Como se muestra en la Figura 4.25, los resultados catalíticos son mejores cuando se lleva a cabo la reacción en presencia de los materiales 3D más compactos (Al-ITQ-NO<sub>2</sub> y Al-ITQ-Br), los cuales presentan grupos electrón-atrayentes en la red metal-orgánica, alcanzando elevadas conversiones a las 5 y 7 horas de reacción, respectivamente (Tabla 4.3). Al analizar ambos resultados, se obtiene que el ligando orgánico con mayor capacidad para atraer electrones contribuye a la formación de centros Lewis más activos, presentando el catalizador Al-ITQ-NO<sub>2</sub> mayor actividad.

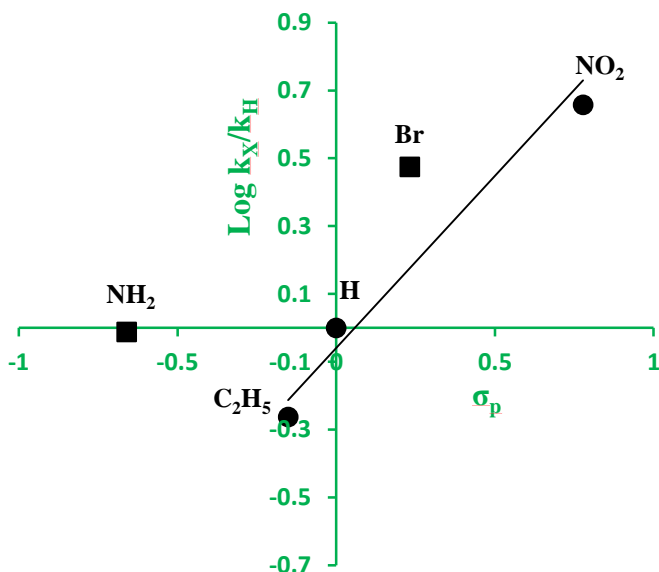


**Figura 4.25.** Representación de las cinéticas obtenidas para la producción de cianohidrinas con los diferentes materiales metal-orgánicos, empleando 0.5 mol% Al a 30°C bajo atmósfera de nitrógeno. El blanco de reacción alcanzó un 24% de rendimiento a las 5 horas de reacción.

Sin embargo, cuando la cianosililación se llevó cabo en presencia de los materiales metal-orgánicos con estructuración laminar, L-MOF-EB y L-MOF-AB, se obtuvieron bajos rendimientos, con valores cercanos al 20% a las 5 horas de reacción. La baja actividad catalítica obtenida en estos casos sería consecuencia no solo de una menor fuerza ácida de sus centros Lewis por la incorporación de grupos dadores de electrones en los espaciadores orgánicos, sino también por la estructuración laminar de esta clase de sólidos. Hay que tener cuenta que la probable localización de los grupos funcionales en el espacio interlaminar, favorecería una drástica reducción en el volumen de poro libre (Figura 4.20), favoreciendo fuertes limitaciones difusionales que dificultan el acceso de los reactivos a los centros activos. Todo ello muestra la enorme importancia de la morfolología finalmente obtenida en los materiales metal-orgánicos para llevar a cabo el proceso catalítico. Teniendo en cuenta todo lo mencionado, se podría concluir que los materiales 3D son los más activos debido a que combinan una

mayor accesibilidad de los centros activos con la presencia de sustituyentes EWG en los ligandos incorporados en la red metal-orgánica final que favorecen la existencia de centros activos con mayor acidez.

Una manera gráfica de ver la influencia de los diferentes sustituyentes en los resultados cinéticos obtenidos, se consigue representando las velocidades iniciales relativas frente a la constante de Hammet ( $\sigma_{\text{para}}$ ) en cada caso. Como se puede apreciar en la Figura 4.26, se obtienen valores muy superiores cuando se emplean los grupo atrayentes de electrones ( $-\text{NO}_2$  y  $-\text{Br}$ ), corroborando los resultados catalíticos mostrados con anterioridad.



**Figura 4.26.** Representación de la constante de Hammet frente a las velocidades iniciales relativa obtenidas para la cianosililación de benzaldehído con los diferentes catalizadores Al-ITQ-X (X:  $\text{NO}_2$ , Br,  $\text{NH}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_5$ ).

El uso de ligandos monodentados permite, por lo tanto, generar estructuras con la presencia de defectos y vacantes en los nodos metálicos, obteniendo materiales con una mayor actividad catalítica. Siguiendo esta línea, se comparó la actividad mostrada por los materiales aquí sintetizados, con el correspondiente material 3D MIL-53(Al), obtenido a través del empleo del ácido tereftálico como ligando orgánico, el cual presenta dos grupos carboxílicos en su composición. Cuando se emplea este último material como catalizador en la cianosililación de

benzaldehído, se obtuvo únicamente un 32% de rendimiento a las 5 horas de reacción. Además, se estudio el material MIL-53(Al) con grupos nitros incorporados a través del espaciador orgánico bidentado, exhibiendo valores de rendimientos y TONs (*TurnOver Number*) aún más bajos comparados con el material híbrido Al-ITQ-NO<sub>2</sub> (Tabla 4.3). Estos resultados, confirmaron que el material 3D Al-ITQ-NO<sub>2</sub> exhibe una actividad catalítica superior, no sólo por el carácter electrón-atrayente del ligando incorporado que genera centros Lewis más fuertes y una morfología 3D, sino también debido a la formación de vacantes estructurales generadas al emplear espaciadores monodentados durante el proceso de síntesis solvotermal.

**Tabla 4.3.** Rendimientos, velocidades iniciales, valores de TON y TOF en la obtención de cianohidrinás.<sup>a</sup>

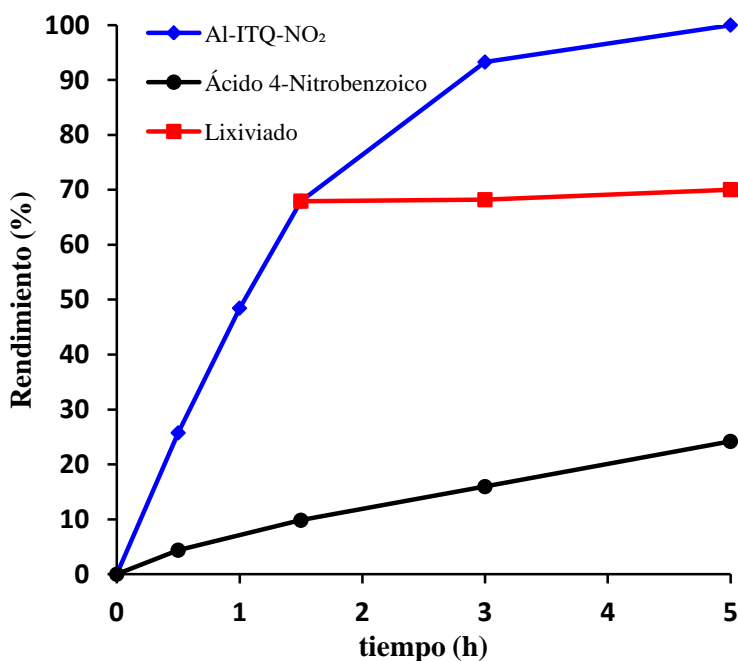
Catalizadores	Rendimiento (%)	$r_0$ (mol·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	TON	TOF <sub>r<sub>0</sub></sub> (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
Al-ITQ-NO <sub>2</sub>	100	2.7	200	137	103	62
Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub>	98	8.0	154	410	154	62
Al-ITQ-Br	88	1.8	193	92	93	49
L-MOF-AB	26	0.6	52	30	36	14
L-MOF-EB	22	0.3	44	15	17	8
MIL-53(Al)	32	0.6	64	30	37	17
MIL-53(Al)-NO <sub>2</sub>	15	0.2	30	10	17	6
Ácido 4-Nitrobenzoico (0.5 mol%)	24	-	-	-	-	-
Blanco	24	-	-	-	-	-

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Benzaldehído (5 mmol), TMSCN (6 mmol), 0.5 mol % Al, 30°C, 5 h, N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Calculado a velocidades iniciales. <sup>c</sup> Calculado a 0.5 h. <sup>d</sup> Calculado a 3 h.

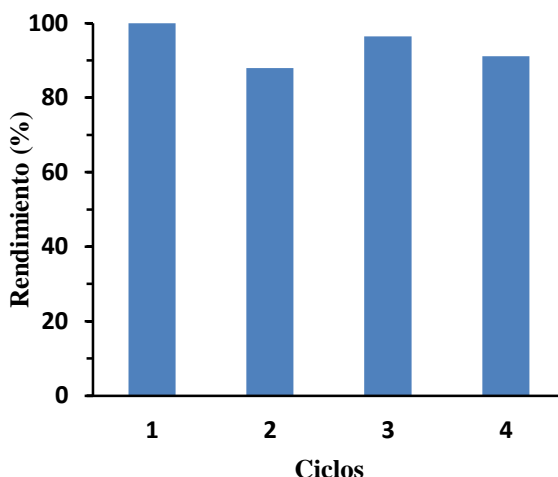
Un factor a considerar para esta clase de materiales metal-orgánicos, consiste en estudiar la estabilidad de la red estructural formada bajo las condiciones de reacción, ya que podría presentar baja estabilidad térmica y/o química. Por lo tanto, para explorar la estabilidad estructural del material Al-ITQ-NO<sub>2</sub> y descartar el traslado de centros activos de la red sólida hacia el medio de reacción, se realizó un test de lixiviado mediante filtración del catalizador sólido a 1.5 horas de

reacción, siguiendo la misma hasta tiempo final. En este caso, la Figura 4.27 muestra como el rendimiento se mantiene prácticamente constante tras haber retirado el catalizador sólido del medio de reacción. Además, para estudiar la capacidad catalítica del ácido carboxílico, se llevó a cabo la reacción en presencia de un 0.5 mol% de ácido 4-nitrobenzoico, obteniéndose rendimientos muy inferiores (24%) que al emplear como catalizador el correspondiente material metal-orgánico. Teniendo en cuenta ambos resultados experimentales, se puede concluir que la actividad catalítica está asociada al sólido  $\text{Al-ITQ-NO}_2$ , confirmando la heterogeneidad, así como la nula contribución de especies activas en el medio de reacción. Adicionalmente, se realizó la reacción sin la presencia de ningún catalizador (blanco), alcanzándose un bajo rendimiento (24%), lo que corrobora la elevada actividad exhibida por el material híbrido  $\text{Al-ITQ-NO}_2$  para la producción de cianohidrinas (Tabla 4.3).

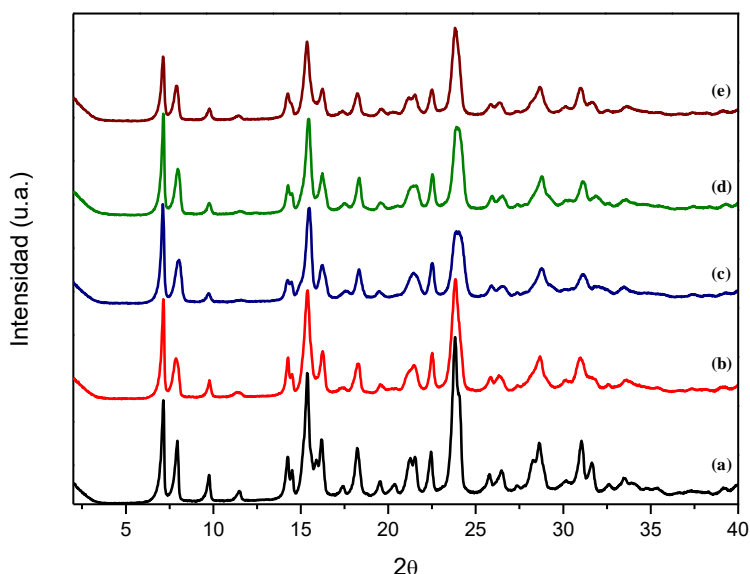


**Figura 4.27.** Curvas cinéticas para la producción de cianohidrinas empleando  $\text{Al-ITQ-NO}_2$  (0.5 mol% Al) y ácido 4-nitrobenzoico (0.5 mol%) como catalizadores. Se representa también el test del lixiviado.

Otro aspecto de especial relevancia cuando se emplean catalizadores sólidos es la estabilidad de los centros activos presentes y el nivel de estructuración del mismo tras diferentes ciclos catalíticos. Debido a la importancia de este fenómeno, se estudió la reciclabilidad del material Al-ITQ-NO<sub>2</sub> en la cianosililación de benzaldehído. Tal y como se muestra en la Figura 4.28, la actividad catalítica se mantuvo durante cuatro usos consecutivos, sin pérdida apreciable de actividad, observándose solamente una ligera disminución en el rendimiento final. Además, la Figura 4.29 muestra la estabilidad estructural, analizada a través de difracción de rayos X, del material híbrido durante los cuatro usos consecutivos de reacción, observándose que se mantiene el mismo difractograma tras cada ciclo catalítico.



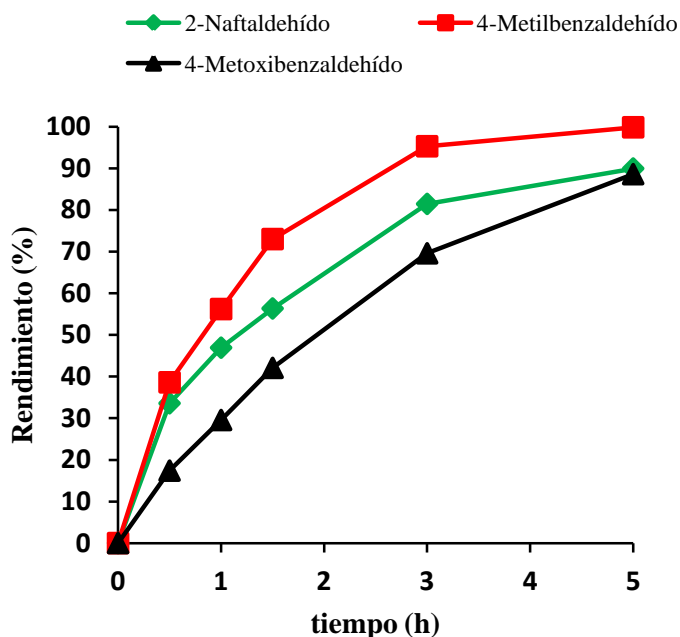
**Figura 4.28.** Rendimiento durante cuatro usos consecutivos a las 5 horas de reacción en la cianosililación de benzaldehído empleando como catalizador el material híbrido Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno.



**Figura 4.29.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-NO<sub>2</sub>: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.

Finalmente, para analizar la versatilidad de este catalizador para producir cianohidrinas, se decide realizar la cianosililación de una serie de aldehídos aromáticos. En general, se alcanzaron elevadas conversiones en todos los casos (Figura 4.30 y Tabla 4.4). Particularmente, cuando se emplea una molécula con la misma funcionalidad pero con dimensiones moleculares diferentes, naftaldehído, se obtiene un valor de TOF (*TurnOver Frequency*) de 179, siendo comparable con el obtenido cuando se emplea benzaldehído (137), indicando que no existen problemas difusionales. Sin embargo, cuando se emplea un aldehído que presenta en su estructura un grupo dador de electrones en posición *para* (-OMe), se observa un ligero descenso del rendimiento final.





**Figura 4.30.** Cinéticas de la cianosililación de diferentes aldehídos aromáticos catalizada por el material híbrido Al-ITQ-NO<sub>2</sub> (0.5 mol% Al), a 30°C y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.

**Tabla 4.4.** Rendimientos, velocidades iniciales, valores de TON y TOF para la preparación de cianohidrinas con diferentes aldehídos aromáticos empleando Al-ITQ-NO<sub>2</sub> como catalizador.<sup>a</sup>

Aldehído	Rendimiento (%)	$r_0$ (mol·L <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup> )	TON	TOF <sub>r<sub>0</sub></sub> (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	TOF (h <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>
2-Naftaldehído	90	3.5	180	179	134
4-Metilbenzaldehído	99	2.9	200	148	154
4-Metoxibenzaldehído	89	1.3	177	66	69

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Aldehídos (5 mmol), TMSCN (6 mmol), 0.5 mol % Al, 30°C, 5 h, N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Calculado a velocidades iniciales. <sup>c</sup> Calculado a 0.5 h.

Con objeto de analizar la importancia de los resultados catalíticos obtenidos, se muestra en la Tabla 4.5 una comparación del material Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, basado en sub-dominios unidimensionales orgánicos-inorgánicos, con otros materiales convencionales empleados como catalizadores para la preparación de

cianohidrinas en condiciones similares de reacción, mostrando el catalizador aquí sintetizado rendimientos, TOFs y TONs superiores a la mayoría de catalizadores descritos en la bibliografía.

**Tabla 4.5.** Rendimientos, TON y TOF para la preparación de cianohidrinas con diferentes materiales metal-orgánicos como catalizadores.<sup>a</sup>

Catalizadores	Cantidad (mol%)	Rendimiento (%)	TON	TOF <sub>ro</sub> (h <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
MIL-47(V) <sup>[35g]</sup>	1	46	46	-
MIL-53(Al) <sup>[35g]</sup>	1	26	26	-
UiO66(Zr) <sup>[35g]</sup>	1	68	68	-
MIL-101(Cr) <sup>[35g]</sup>	1	96	96	541
Zr-MCM-41 <sup>b[35h]</sup>	2	28	14	2
Zr-β <sup>b[35h]</sup>	1	99	99	61
Cp-Zr-binol-SBA-15 <sup>b[35h]</sup>	2	95	48	0.7
Al-MCM-41 <sup>b[35h]</sup>	1	99	99	108
AlPO-5 <sup>b[35h]</sup>	10	0	-	-
H-Y <sup>c[35f]</sup>	-	4	-	-
H-ZSM-5 <sup>c[35f]</sup>	-	0	-	-
Al-ITQ-NO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	1	97	97	210

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Benzaldehído (1 mmol), TMSCN (1.2 mmol), 30°C, 3 h. <sup>b</sup> Benzaldehído (1 mmol), TMSCN (2 mmol), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2.5 mL), 40°C, 20 h. <sup>c</sup> Benzaldehído (1 mmol), TMSCN (5 mmol), 5 mg catalizador, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0°C, 1 h. <sup>d</sup> Calculado a velocidades iniciales. En azul el catalizador híbrido aquí sintetizado.

Estudiando más en detalle estos resultados, cuando el catalizador Al-ITQ-NO<sub>2</sub> se compara con uno de los MOFs convencionales más activos para esta reacción (MIL-101(Cr)), el material aquí sintetizado se observa que presenta una actividad comparable, siendo incluso más reactivo cuando la cantidad de catalizador disminuye hasta un 0.1 mol%, obteniéndose valores de TOFs de 300 h<sup>-1</sup> y 405 h<sup>-1</sup> para el MIL-101(Cr) y Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, respectivamente (Tabla 4.6)<sup>[35g]</sup>.

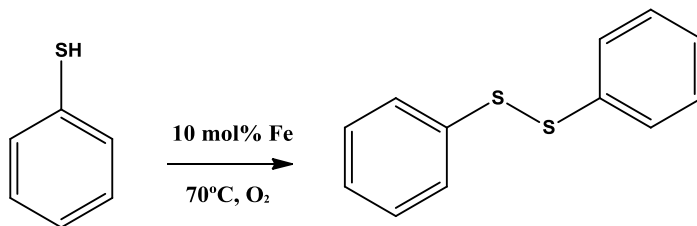
**Tabla 4.6.** Rendimientos y valores de TON y TOF para la preparación de cianohidrinas empleando MIL-101(Cr)<sup>[35g]</sup> y Al-ITQ-NO<sub>2</sub> como catalizadores.<sup>a</sup>

Catalizadores	Cantidad (mol%)	Rendimiento (%)	Tiempo (h)	TON	TOF (h <sup>-1</sup> )		
					<sup>b</sup>	<sup>c</sup>	<sup>d</sup>
MIL-101(Cr)	1.0	96	1.5	96	64	541	154
Al-ITQ-NO <sub>2</sub>	1.0	97	3.0	97	32	210	105
MIL-101(Cr)	0.55	96	2.5	174	69	382	187
Al-ITQ-NO <sub>2</sub>	0.50	100	5.0	200	40	137	103
MIL-101(Cr)	0.30	96	4.0	320	39	409	242
MIL-101(Cr)	0.25	95	5.0	380	76	360	240
MIL-101(Cr)	0.15	95	8.0	633	79	300	210
Al-ITQ-NO <sub>2</sub>	0.10	92	9.0	920	102	405	400

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Benzaldehído (1 mmol), TMSCN (1.2 mmol), 30°C. <sup>b</sup> Calculado a tiempo final.<sup>c</sup> Calculado a velocidades iniciales. <sup>d</sup> Calculado a 0.5 h. En azul el catalizador híbrido aquí sintetizado.

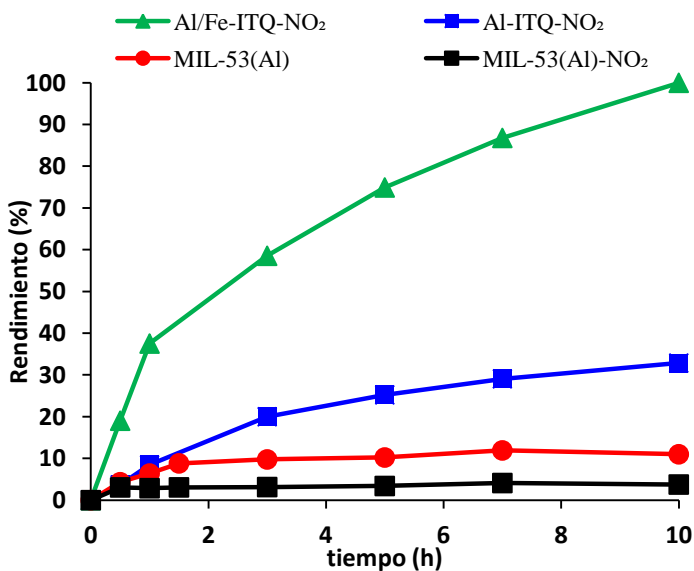
Teniendo en cuenta las diferentes ventajas, ya mencionadas anteriormente durante el presente capítulo, que presentan los materiales híbridos bimetálicos desde un punto de vista catalítico y con el objetivo de mostrar la versatilidad estructural del material metal-orgánico Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, se preparó un material basado en nodos de Al/Fe y en el espaciador orgánico NB (Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>). Con ello se pretende mostrar que la incorporación de hierro aportaría ventajas adicionales, siendo capaz de realizar diferentes aplicaciones catalíticas, incluso modificando positivamente las propiedades catalíticas de los centros de aluminio. Se ha mostrado en la bibliografía como los MOFs basados en hierro exhiben propiedades catalíticas interesantes, siendo activos en una serie de procesos como por ejemplo en la reacción de Friedel-Crafts, en la apertura del anillo del óxido de estireno con metanol y anilina, en la oxidación aeróbica de tioles a disulfuros, en la síntesis de nitrilos, etc<sup>[37]</sup>. Específicamente, la oxidación aeróbica de tioles a disulfuros es un proceso importante para obtener compuestos químicos interesantes en diferentes aplicaciones biológicas, en los que el empleo de oxígeno molecular como agente oxidante presenta un modo sostenible y medioambientalmente favorable de llevar a cabo dicho proceso<sup>[37a, c, 38]</sup>. Por todo ello, se exploró la actividad del material híbrido bimetálico sintetizado (Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>) al emplearlo como catalizador en

la oxidación aeróbica del tiofenol a difenil disulfuro, empleando acetonitrilo como disolvente de reacción (Esquema 4.4).



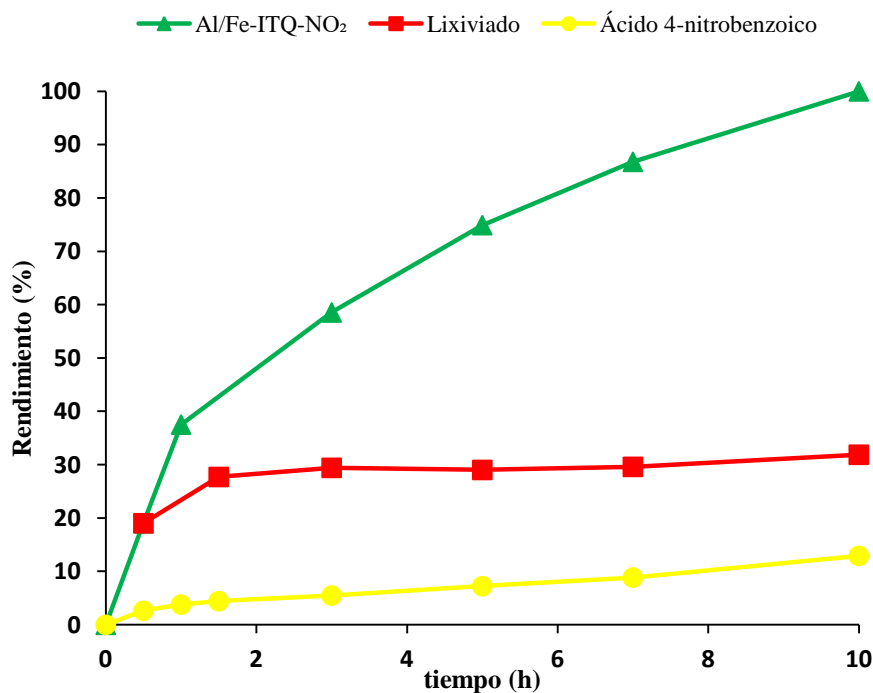
**Esquema 4.4.** Representación de la oxidación del tiofenol a difenil disulfuro bajo las condiciones empleadas.

Los resultados mostraron altos rendimientos (100%) al producto deseado a las 10 horas de reacción en presencia del material Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, mientras que se alcanza solamente un 32% cuando se emplea el sólido Al-ITQ-NO<sub>2</sub> en el mismo tiempo de reacción (Figura 4.31). Cuando el MOF convencional MIL-53(Al) se emplea como catalizador en el proceso de oxidación, se obtuvo solamente un 11% de rendimiento a las 10 horas de reacción.



**Figura 4.31.** Curvas cinéticas para la producción de difenil disulfuro empleando Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, MIL-53(Al) y MIL-53(Al)-NO<sub>2</sub> como catalizadores heterogéneos con un 10 mol% Fe o Al, 70°C y bajo atmósfera de O<sub>2</sub>. El blanco de reacción alcanzó 3% de conversión a las 10 horas de reacción.

La heterogeneidad del proceso se analizó a través del test de filtración en caliente, separándose el catalizador a los 30 minutos de reacción. En este caso, el proceso se continúa en las mismas condiciones durante 10 horas sin catalizador sólido, no observándose cambios apreciables en el rendimiento de la reacción. Por todo ello, se confirmó que no ocurre el fenómeno de migración de especies activas desde la estructura sólida hacia el medio de reacción. Por otro lado, se corroboró la inactividad del espaciador orgánico empleado para llevar a cabo este proceso oxidativo, obteniéndose un 13% cuando se llevó a cabo la reacción en las mismas condiciones pero empleando un 10 mol% del ligando NB (Figura 4.32 y Tabla 4.7). En definitiva, estos resultados confirman las excelentes propiedades catalíticas de los nodos metálicos de hierro combinados con los de aluminio introducidos a la vez en la red metal-orgánica.



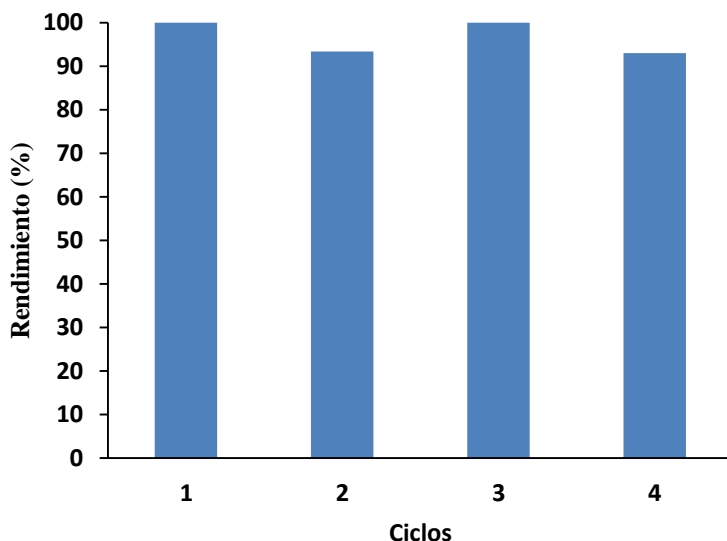
**Figura 4.32.** Curvas cinéticas para la oxidación del tiofenol empleando Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> (10 mol% Fe) y ácido 4-nitrobenzoico (10 mol%) como catalizadores. Se representa la cinética del filtrado en caliente (lixiviado).

**Tabla 4.7.** Rendimientos obtenidos para la producción de difenil disulfuro.<sup>a</sup>

Catalizadores	Rendimiento (%)
Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub>	100
Al-ITQ-NO <sub>2</sub>	33
MIL-53(Al)	11
MIL-53(Al)-NO <sub>2</sub>	4
Ácido 4-Nitrobenzoico (10 mol%)	13
Blanco	3

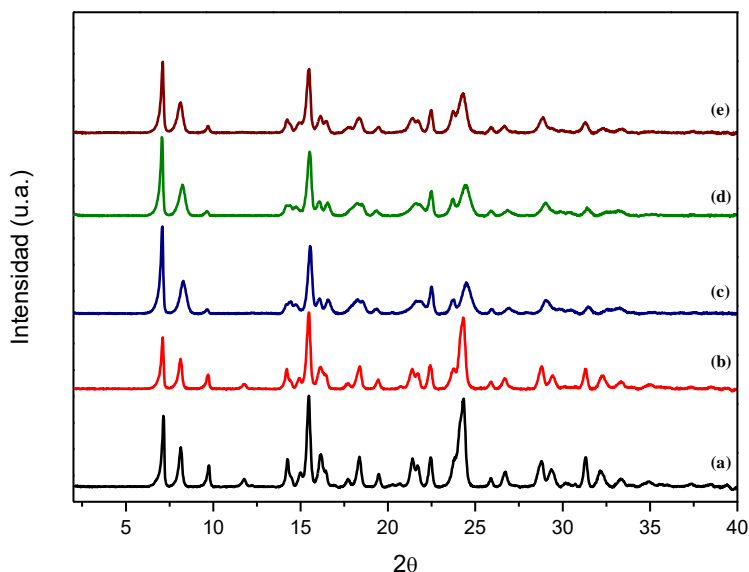
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Tiofenol (0.48 mmol), 10 mol% Fe, 70°C, 10 h, O<sub>2</sub>.

Finalmente, se estudió la reciclabilidad del material híbrido bimetalico, Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, mostrando que puede ser reusado durante cuatro ciclos consecutivos sin obtener una pérdida significativa de la actividad, alcanzándose casi conversión completa del tiofenol (Figura 4.33).



**Figura 4.33.** Rendimientos para cuatros usos consecutivos en la reacción de oxidación del tiofenol empleando como catalizador el material Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, a 70°C y bajo atmósfera de oxígeno. El tiempo necesario para el primer y segundo ciclo es de 10 h, para el segundo 13 h y para el cuarto 20 h.

Además, la Figura 4.34 muestra los difractogramas del catalizador Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> recuperado después de cada ciclo, observándose como se mantiene la estructura inicial, confirmando la elevada estabilidad de la red metal-orgánica formada.



**Figura 4.34.** Difractogramas para el catalizador Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.

Para finalizar el estudio del presente material bimetálico, se exploró el efecto de la incorporación del segundo centro metálico en la actividad catalítica de la cianosililación de benzaldehído, previamente estudiada. En este caso, se alcanzó un alto rendimiento a las 5 horas de reacción, al igual que para el material Al-ITQ-NO<sub>2</sub>. Sin embargo, se obtiene una velocidad inicial tres veces superior en el material bimetálico, pasando de 2.7 a 8.0 mol·L<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> en presencia de los catalizadores Al-ITQ-NO<sub>2</sub> y de Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, respectivamente (Tabla 4.3 y Figura 4.25), confirmando el posible efecto sinérgico que se establece entre ambos centros activos.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se confirmó la importancia de la incorporación de diferentes grupos funcionales en la red metal-orgánica, influyendo en la actividad catalítica y en la morfología obtenida. Concretamente, el material híbrido Al-ITQ-NO<sub>2</sub> mostró excelentes resultados catalíticos en la

cianosililación de benzaldehído. Además, se incorporó con éxito hierro en dicho catalizador, exhibiendo una elevada actividad catalítica en la oxidación del tiofenol y presentando un efecto positivo combinado con el aluminio estructural, modificando e incrementando la actividad final de los centros ácidos Lewis.

#### **4.4.2 Materiales metal-orgánicos con grupos ácidos e introducción de nanopartículas (NPs) metálicas**

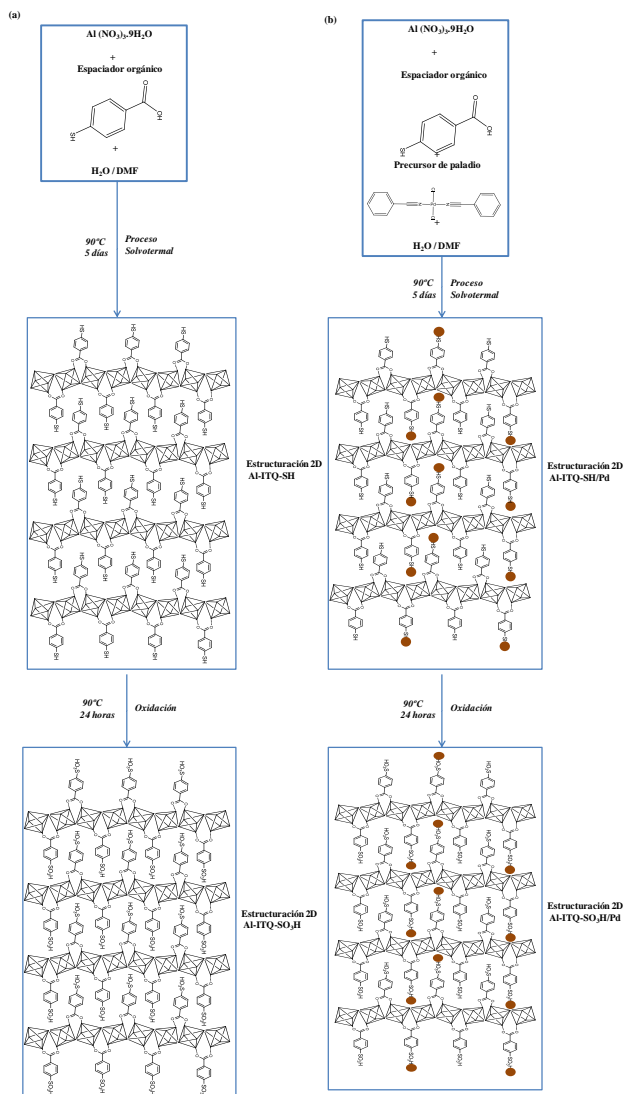
En el apartado anterior se ha estudiado la generación de nuevos materiales metal-orgánicos basados en unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, cuya particularidad radica en la introducción de espaciadores orgánicos monodentados que posean diferentes grupos funcionales en posición *para*. La principal desventaja de dichos materiales es la reducida actividad catalítica que presentan, por sí mismos, los distintos sustituyentes incorporados, siendo este hecho una limitación para la potencial aplicación de estos materiales híbridos como catalizadores. Para poder mejorar dichas propiedades, se decidió utilizar durante el proceso de síntesis un espaciador orgánico monodentado con grupos tiol en posición *para* respecto al anillo aromático, cuya posterior oxidación podría generar grupos sulfónicos, los cuales serían activos en reacciones demandantes de acidez. De esta manera, se podría ampliar el campo de aplicación catalítica de estos materiales híbridos, consiguiendo llevar a cabo un mayor número de reacciones que necesiten una fuerza ácida elevada, con el objeto de obtener productos de alto valor añadido. Por otra parte, se emplearán los grupos tiol, en el mismo proceso de síntesis, como estabilizadores de nanopartículas de paladio, con el objetivo de generar materiales bifuncionales capaces de llevar a cabo procesos catalíticos basados en varias etapas consecutivas que serían catalizadas por un único material metal-orgánico, con el consiguiente ahorro energético y la posibilidad de eliminar etapas posteriores de separación y/o purificación. Por todo ello, en el presente apartado, se pretende mejorar la capacidad catalítica de los materiales híbridos hasta ahora obtenidos, pudiendo ser válidos para catalizar procesos consecutivos, al incluir funciones catalíticas adicionales en su entramado estructural.

##### **4.4.2.1 Síntesis**

Al igual que en el apartado anterior, se pretende obtener materiales metal-orgánicos basados en espaciadores orgánicos monodentados que incluyen, en este caso, el grupo funcional tiol en posición *para*, obteniéndose el material



denominado Al-ITQ-SH. Dicho material, se basaría en cadenas inorgánicas de octaedros de aluminio ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ) que se coordinan con los espaciadores orgánicos, generándose unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, las cuales se ensamblarían entre ellas facilitando la formación de nuevas estructuras metal-orgánicas.



**Esquema 4.5.** Representación de la síntesis de los materiales metal-orgánicos: (a) Al-ITQ-SH y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H y (b) Al-ITQ-SH/Pd y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd. Las esferas oscuras representan las nanopartículas de paladio.

Con el objetivo de dar un paso más para este tipo de estructuración, se incorporó, directamente en el proceso de síntesis, nanopartículas de paladio que se estabilizarían gracias a la presencia de grupos tiol, generándose el material híbrido Al-ITQ-SH/Pd. En este caso, el ensamblaje de las diferentes unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, seguiría el mismo nivel de estructuración que para el material híbrido anterior, con la principal diferencia de contener paladio con el fin de obtener un material híbrido bifuncional con la presencia también de centros ácidos asociados a los grupos sulfónicos incorporados en los espaciadores orgánicos (Esquema 4.5).

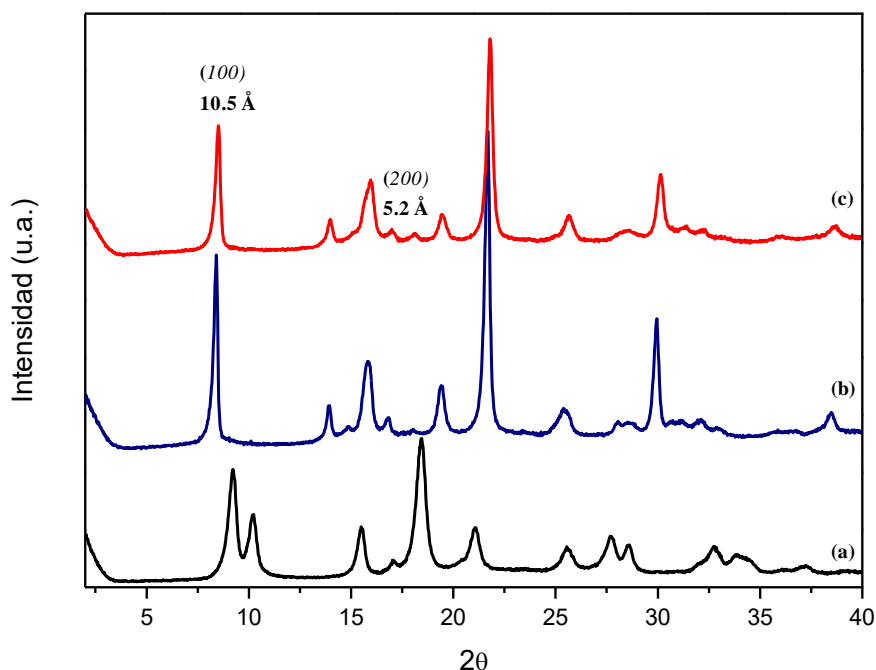
#### 4.4.2.2 Caracterización

##### Difracción de rayos X

El difractograma mostrado para el material metal-orgánico obtenido cuando se emplea el espaciador orgánico que contiene grupos -SH (Al-ITQ-SH), presenta un nivel de estructuración de tipo laminar (Figura 4.35). Tal y como se ha descrito en el apartado 4.3.2.1, para llevar a cabo la preparación del mencionado sólido se emplea la mezcla de disolventes DMF/agua como medio de síntesis. Estas condiciones de preparación permiten tener preferentemente cada unidad de construcción perfectamente disuelta en cada uno de los disolventes. Posteriormente, durante el proceso de síntesis, la disposición ordenada de las unidades de construcción permite su adecuada interacción, produciéndose el mismo tipo de unidad unidimensional orgánica-inorgánica mostrada en el apartado 4.4.1 (Esquema 4.1). Estas unidades se ensamblan entre ellas, generando la disposición laminar finalmente observada en los materiales obtenidos. Dicho difractograma presenta la banda de difracción ( $100$ ), siendo esta característica propia de materiales laminares constituidos por láminas individuales dispuestas perpendicularmente al eje  $a$ .

Al igual que para los materiales con morfología laminar ya estudiados en el apartado 4.4.1, las láminas individuales estarían constituidas por la asociación de unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, encontrándose el espaciador -SH situado en el espacio interlaminar de la red formada. Específicamente, considerando la longitud molecular del espaciador orgánico -SH ( $\sim 6.0$  Å) y teniendo en cuenta que la banda de difracción ( $100$ ) se observa a un espaciado basal de  $\sim 10.5$  Å, se podría llegar a estimar que el espesor de las unidades

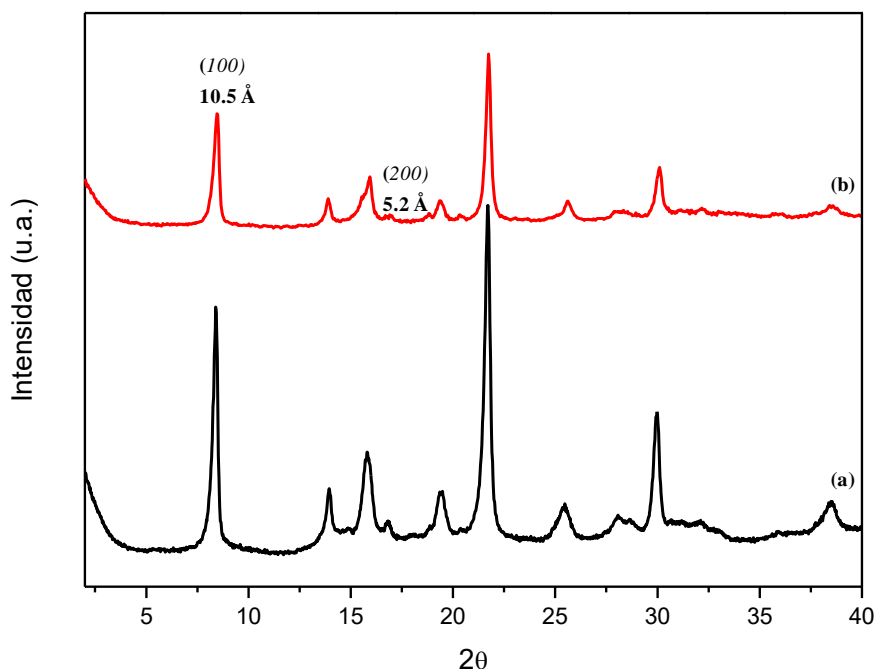
octaédricas inorgánicas,  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ , se aproximaría a valores entre 4-5 Å, siendo próximos a los ya calculados en el apartado anterior. En este caso, los espaciadores se encontrarían de forma perpendicular a ambos lados de las cadenas inorgánicas de aluminio ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ). Con el objeto de convertir los grupos tiol en sulfónicos, se sometió al material híbrido a un tratamiento de oxidación, con el objetivo de obtener un material con mayor acidez, denominado Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$ . Destacar que después de este tratamiento, el material metal-orgánico continúa presentando, prácticamente, el mismo difractograma, en el que permanece sin cambios la banda de difracción (100), lo cual confirma la elevada estabilidad que presenta este sólido laminar que mantiene su conformación laminar tras el proceso post-síntesis de oxidación (Figura 4.35).



**Figura 4.35.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-SH y (c) Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$ .

Además, tal y como se muestra en los difractogramas de la Figura 4.36, se consiguió sintetizar un nuevo material metal-orgánico donde además de alcanzar el mismo nivel de estructuración anteriormente mostrado, presentaba la efectiva incorporación de nanopartículas de paladio durante el proceso de síntesis, generando el material denominado Al-ITQ-SH/Pd. Dicho material se basaría en las

unidades orgánicas-inorgánicas ya descritas con anterioridad, donde los grupos tiol podrían interaccionar y estabilizar nanopartículas de paladio. Continuando en la misma línea, se sometió al sólido al mismo tratamiento de oxidación, conservándose la estructuración laminar en todo momento después de dicho tratamiento, obteniéndose el material metal-orgánico bifuncional denominado Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd.



**Figura 4.36.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares bifuncionales: (a) Al-ITQ-SH/Pd y (b) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd.

### Análisis elemental y químico

Tanto el contenido orgánico como metálico de los materiales híbridos laminares se muestran en la Tabla 4.8. La cantidad de orgánico mostrado por todos ellos confirma la efectiva incorporación de los espaciadores orgánicos empleados en la red metal-orgánica, antes y después del proceso de oxidación. En general, todos presentan porcentajes en peso similares al MOF convencional 3D MIL-53(Al) (~40% wt). Sin embargo, los materiales que presentan paladio en su composición, muestran un menor contenido orgánico, probablemente debido a la introducción del precursor de paladio en el medio de síntesis, lo cual produciría una

menor incorporación del espaciador orgánico -SH, ya que se encontraría dificultando el ensamblaje de las unidades unidimensionales formadas. Además, los materiales que presentan grupos sulfónicos en el espacio interlaminar, poseen menos contenido orgánico en su red metal-orgánica, ya que el proceso de oxidación no solo oxida los grupos tiol, sino que también favorecería la eliminación de las moléculas de DMF y de ligando orgánico ocluidas en los poros del material, corroborándose dicha eliminación de DMF en el material final por la práctica ausencia de nitrógeno. Particularmente, para los materiales con paladio el contenido de azufre es ligeramente inferior (12-12.5% wt), estando relacionado con la menor incorporación del espaciador empleado. Se observa que la relación C/S experimental presenta valores próximos a la teórica (7.0), especialmente una vez completado el tratamiento de oxidación debido a la ya mencionada eliminación de los compuestos ocluidos en los poros.

Con respecto al contenido de aluminio, todos los materiales híbridos presentan valores similares, ya que exhiben un papel principalmente estructural, el cual genera la misma topología laminar. Como se aprecia de los resultados mostrados, la red híbrida presenta un ligando por cada aluminio incorporado, indicando la presencia de dos ligandos compartidos por cada nodo metálico, los cuales se encuentran, probablemente, dispuestos perpendicularmente. Teniendo en cuenta el contenido en paladio, éste presenta valores mayores que los teóricos (1% wt), debido a la menor incorporación del espaciador orgánico que junto con una elevada incorporación del paladio introducido, conduce a obtener valores elevados del mismo, los cuales aumentan ligeramente después de la oxidación, por la ya comentada eliminación de las posibles moléculas no coordinadas. Por todo lo dicho, se confirma la efectiva incorporación del espaciador orgánico monodentado y de las nanopartículas de paladio en los materiales híbridos laminares.

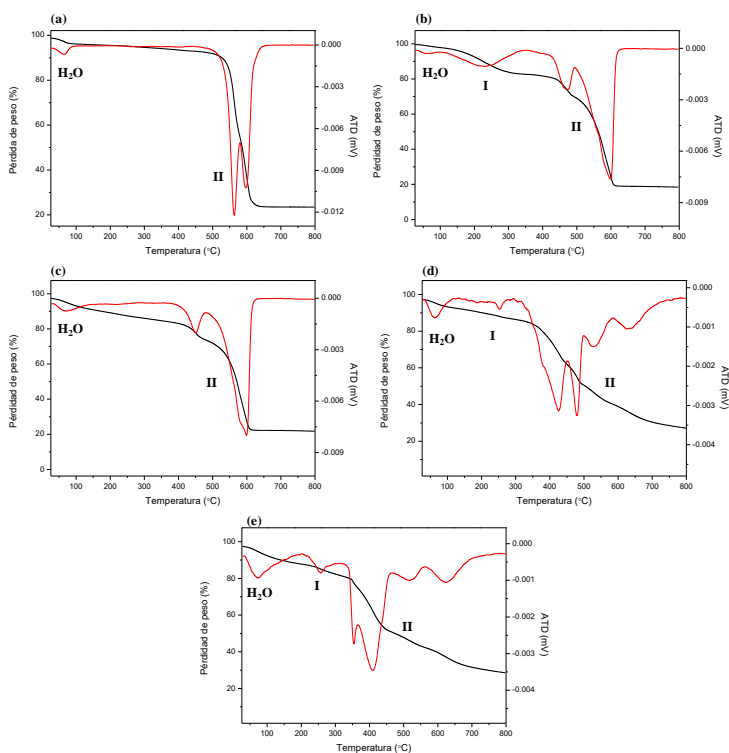
**Tabla 4.8.** Análisis elemental y químico del material convencional MIL-53(Al) y de los materiales híbridos laminares.

Muestras	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	S <sup>a</sup>	Cont.Org. <sup>a</sup>		Al <sup>a</sup>	Pd <sup>a</sup>	C/S) <sub>Exp</sub>	Nº Lig. <sup>d</sup> /Al
					CHNS <sup>b</sup>	ΔTG <sup>c</sup>				
MIL-53(Al)	43.8	2.6	0	---	46.4	72.6	12.0	---	---	1.0
Al-ITQ-SH	42.6	3.7	2.1	13.6	62.0	77.7	10.5	---	8.3	1.3
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H	35.8	3.1	0	12.8	51.7	68.3	10.6	---	7.4	1.0
Al-ITQ-SH/Pd	36.7	3.1	0.1	12.5	52.4	64.8	10.8	1.7	7.8	1.1
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd	32.2	3.2	0	12.0	47.4	59.0	12.4	2.2	7.1	0.8

<sup>a</sup> Porcentaje en peso. <sup>b</sup> Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup> Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta la contribución del agua de hidratación. <sup>d</sup> Número de ligandos orgánicos por aluminio.

### Análisis termogravimétrico

Las pérdidas de peso del espaciador orgánico introducido y la estabilidad térmica de los diferentes materiales metal-orgánicos sintetizados, se muestra en la Figura 4.37 a través de los análisis termogravimétrico y sus correspondientes derivadas. En todos los casos se observa una pérdida de peso entre 80°C-100°C debido al agua de hidratación. Además, es posible identificar dos pérdidas adicionales, encontrándose la pérdida denominada (I) entre los 150°C-250°C debido a DMF residual y a las moléculas de espaciadores no coordinados ocluidas en los poros de la red estructural. Finalmente, la pérdida denominada (II) se observa a temperaturas superiores, entre 350°C-650°C, la cual es asignada a los fragmentos aromáticos del espaciador orgánico empleado durante la síntesis solvotermal de los diferentes materiales híbridos. Por último, se observa la estabilidad térmica de los mismos, encontrándose valores mayores para los materiales sin paladio (~600°C) y menores para los que poseen dichas especies metálicas en su entramado estructural (400°C-500°C).

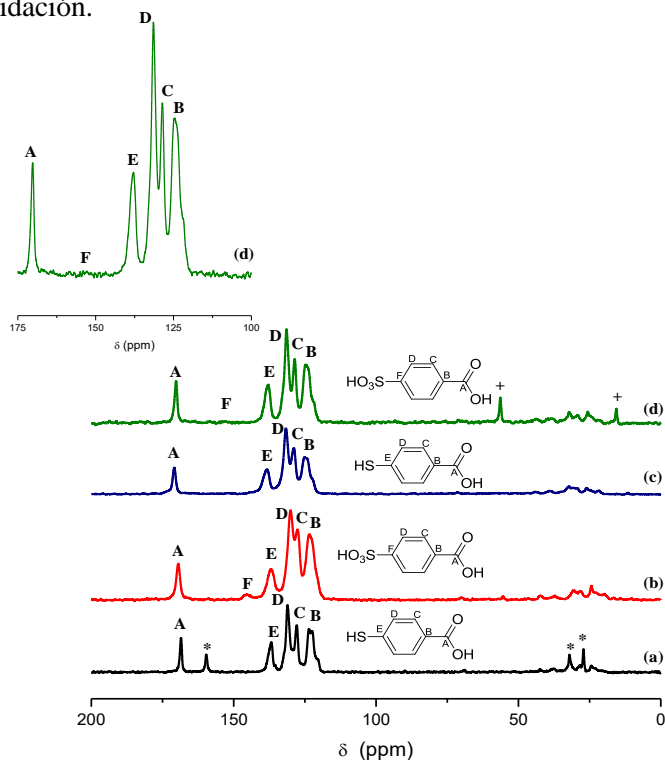


**Figura 4.37.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-SH, (c) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, (d) Al-ITQ-SH/Pd y (e) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd.

## Resonancia Magnética Nuclear

La Figura 4.38 muestra los espectros de RMN CP/MAS de <sup>13</sup>C de los materiales laminares metal-orgánicos, Al-ITQ-SH, Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, Al-ITQ-SH/Pd y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd. Los espectros corroboran la total integridad del espaciador orgánico incorporado en la red estructural, donde se asignan los átomos de carbono de los ligandos orgánicos a los diferentes desplazamientos químicos obtenidos. Más concretamente, se observa una señal a ~170 ppm, la cual se asocia al átomo de carbono del grupo carboxilato, detectándose también las señales de los fragmentos aromáticos entre 110-140 ppm. Mencionar que es posible observar, con menor intensidad, las señales debidas al DMF utilizado durante el proceso de síntesis solvotermal del material Al-ITQ-SH y las asignadas al etanol proveniente del proceso de oxidación en el material Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd. Adicionalmente, se aprecia a ~145 ppm la señal debida a los grupos sulfónicos generados tras el tratamiento de

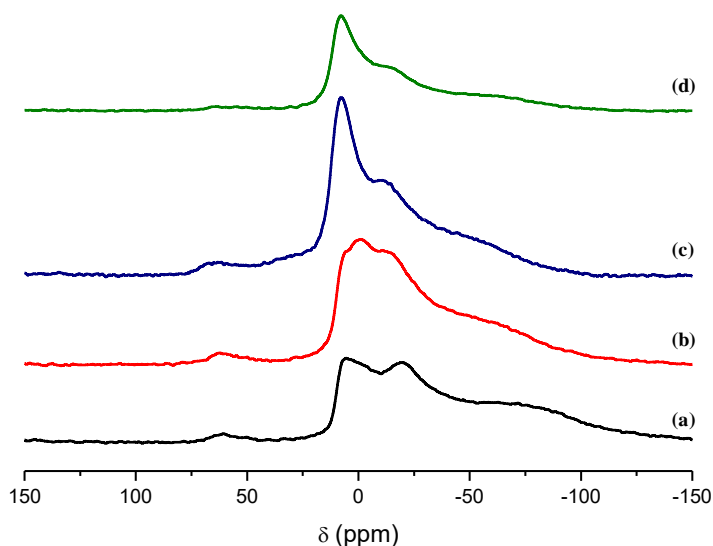
oxidación, siendo ésta de baja intensidad (Figura 4.38b y d insertada), debido a que no todos los grupos tiol se han convertido a sulfónicos durante el mencionado proceso de oxidación.



**Figura 4.38.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos laminares: (a) Al-ITQ-SH, (b) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, (c) Al-ITQ-SH/Pd y (d) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd. (\*) DMF y (+) Etanol.

Por todo lo dicho, estos resultados confirman la efectiva incorporación del espaciador orgánico monodentado en la red metal-orgánica, permaneciendo con su conformación inicial. En la Figura 4.39 se muestran los espectros de RMN BD/MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales metal-orgánicos laminares, donde se analiza el entorno químico del aluminio en el entramado estructural. Se observa una banda principal a  $\sim 0$  ppm, la cual es asignada a los octaedros de aluminio localizados en las cadenas inorgánicas presentes en las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas (Esquema 4.1). Específicamente, se obtiene, al igual que en el apartado 4.4.1, una banda ancha con una interacción cuadrupolar, la cual es debida a la presencia de agua que está presente en el medio de síntesis.

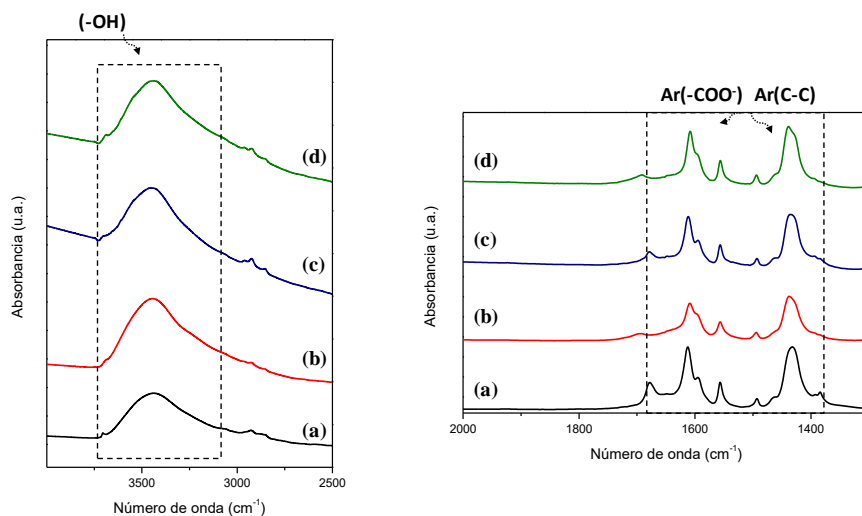




**Figura 4.39.** Espectros de RMN BD/MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales híbridos laminares: (a) Al-ITQ-SH, (b) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, (c) Al-ITQ-SH/Pd y (d) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd.

### Espectroscopía Infrarroja

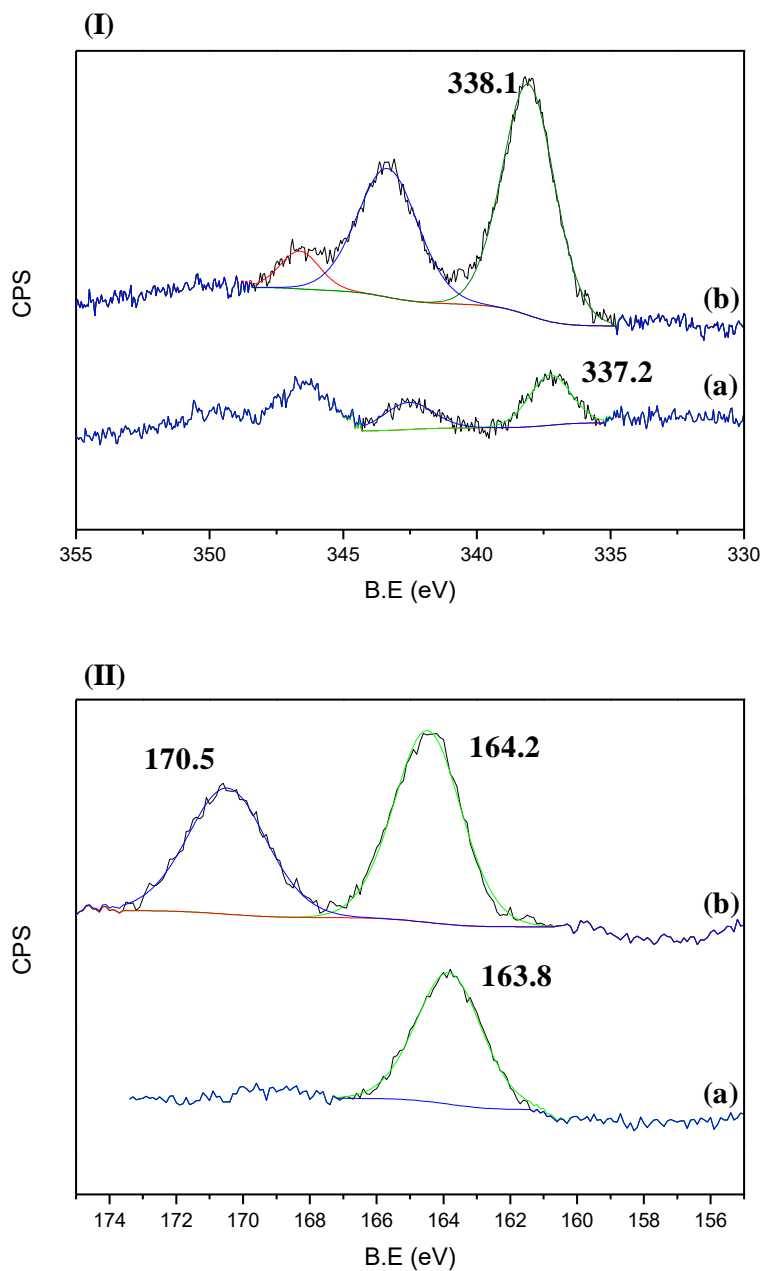
En la Figura 4.40 se muestran los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja de los diferentes materiales laminares. En todos ellos, se detectan las bandas de vibración asignadas a los grupos carboxilatos y las debidas a los anillos aromáticos situados entre 1400-1700  $\text{cm}^{-1}$ . Además, se muestra una banda ancha en el rango 3200-3600  $\text{cm}^{-1}$ , causada por los grupos hidroxilos (-OH) asociados a la presencia de agua de hidratación y a las especies oxigenadas de los octaedros de aluminio de las cadenas inorgánicas ( $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ). Teniendo en cuenta estos resultados y los obtenidos por RMN, descritos en el apartado anterior, se confirmó la integridad de las unidades orgánicas incorporadas en la red estructural de los materiales laminares.



**Figura 4.40.** Espectros de infrarrojo de los materiales híbridos laminares: (a) Al-ITQ-SH, (b) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, (c) Al-ITQ-SH/Pd y (d) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd.

### Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

A través del empleo de la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) se puede conocer el estado de oxidación de las nanopartículas de paladio introducidas en los materiales metal-orgánicos descritos durante el presente apartado, tanto del recién sintetizado (Al-ITQ-SH/Pd) como del sometido al tratamiento de oxidación post-síntesis (Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd). En la Figura 4.41(I) se muestran los espectros XPS de Pd3d de ambos materiales en los que las bandas obtenidas se deconvolucionan en una única componente centrada en una energía de ligadura (*B.E.*, *Binding Energy*) de 337.2 y 338.1 eV para los sólidos Al-ITQ-SH/Pd y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd, respectivamente, que se corresponden con las señales de especies de paladio oxidado, no observándose la presencia de paladio metálico<sup>[39]</sup>.

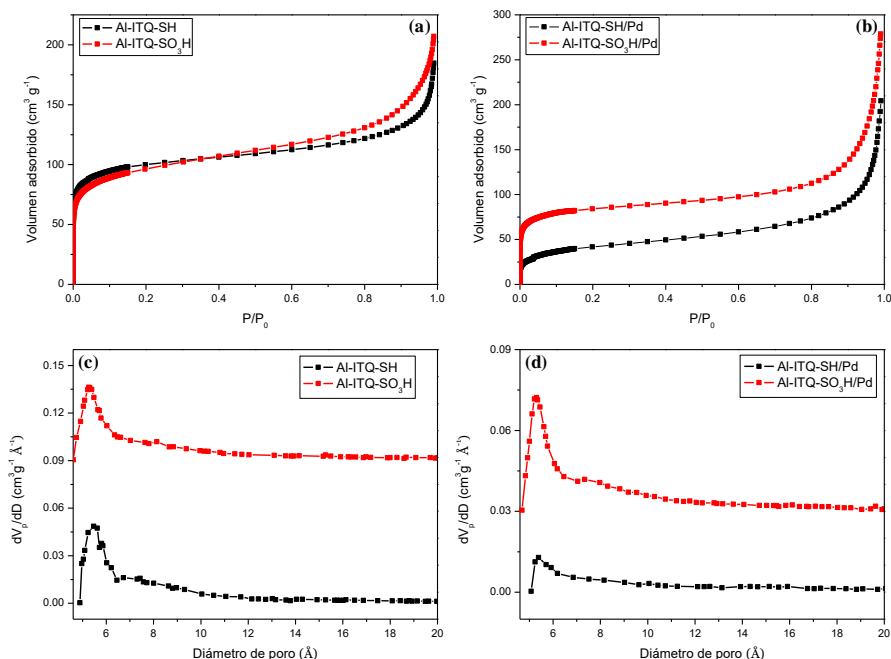


**Figura 4.41.** Espectros de XPS: (I) Pd3d y (II) S2p de los materiales (a) Al-ITQ-SH/Pd y (b) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd.

Por otra parte, a través de los espectros de XPS de S2p (Figura 4.41 (II)) se puede corroborar el grado de efectividad del tratamiento de oxidación para la transformación de grupos tiol a sulfónicos, apreciándose una única componente con energía de ligadura de 163.8 eV para el sólido Al-ITQ-SH/Pd y dos componentes para el material Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd las cuales son asociadas a los grupos tiol, 164.2 eV, y sulfónicos, 170.5 eV, siendo indicativo de que el tratamiento de oxidación no ha sido completo<sup>[20, 40]</sup>.

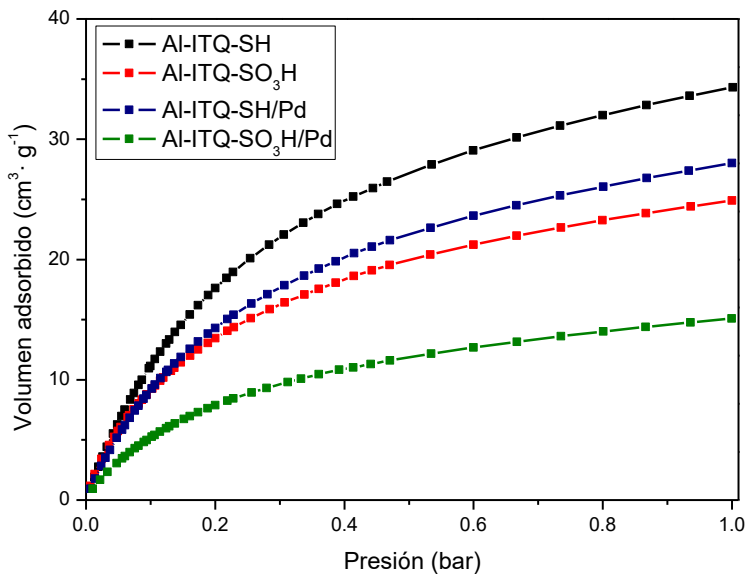
### Propiedades texturales

Se estudiaron las propiedades texturales de los materiales híbridos laminares a través de las isothermas de adsorción de argón (Figura 4.42 a y b). En todos los casos se observan isothermas tipo I, características de materiales microporosos. En general, se obtienen diferentes valores de área superficial dependiendo de la presencia o no de paladio en el material final. En concreto, el valor de área superficial para el sólido Al-ITQ-SH no presenta una diferencia significativa con respecto al material sometido al proceso de oxidación, Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H (263 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y 275 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente). Sin embargo, para el sólido sintetizado con paladio Al-ITQ-SH/Pd se obtuvo un valor considerablemente menor con respecto a su correspondiente oxidado, Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd (122 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> y 223 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente). Este fenómeno se debe probablemente a la eliminación de las moléculas ocluidas en los materiales durante el proceso de oxidación, permitiendo una mejor difusión del argón a través de las cavidades porosas de los materiales. La distribución del diámetro de poro obtenida por el método de Hörvath-Kawazoe muestran que en todos los casos la mayoría de los poros se encuentran centrados alrededor de 5.5 Å (Figura 4.42 c y d). Estos valores podrían ser debidos a la pequeña separación existente entre las sucesivas láminas, obteniéndose valores característicos de materiales microporosos.



**Figura 4.42.** (a) y (b) Isotermas de adsorción de argón y (c) y (d) distribución del diámetro de poro por el método de Hörvath-Kawazoe de los materiales híbridos laminares.

Finalmente, se analizó la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> de los materiales híbridos laminares (Figura 4.43). Los resultados muestran un volumen de adsorción diferente para cada material, presentando el sólido Al-ITQ-SH la mayor capacidad de adsorción. En cambio, se encuentran valores menores de adsorción para los materiales oxidados, probablemente debido al mayor impedimento que ofrece el grupo sulfónico al paso del CO<sub>2</sub><sup>[20]</sup>. No obstante, estos valores de adsorción son comparables a los exhibidos por otros MOFs convencionales descritos en la bibliografía que contienen grupos tiol y sulfónicos en su estructura (Tabla 4.9).



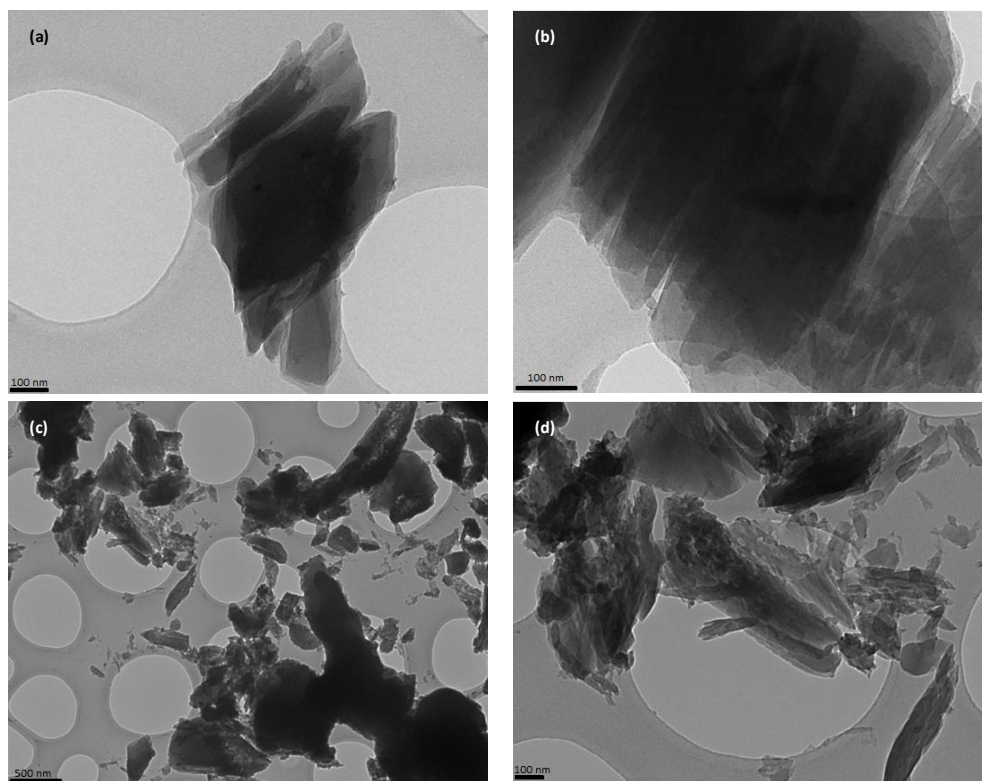
**Figura 4.43.** Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 0°C hasta 1 bar de presión para los materiales híbridos laminares.

**Tabla 4.9.** Volumen de CO<sub>2</sub> adsorbido para los materiales laminares metal-orgánicos.

Muestra	Volumen adsorbido (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )
Al-ITQ-SH	34.3
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H	24.9
Al-ITQ-SH/Pd	28.0
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd	15.1
UiO66(Zr)-(SH) <sub>2</sub>	35.0 <sup>[20]</sup>
UiO66(Zr)-(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	15.0 <sup>[20]</sup>
DUT-4(SO <sub>3</sub> H) <sub>50</sub>	33.5 <sup>[41]</sup>

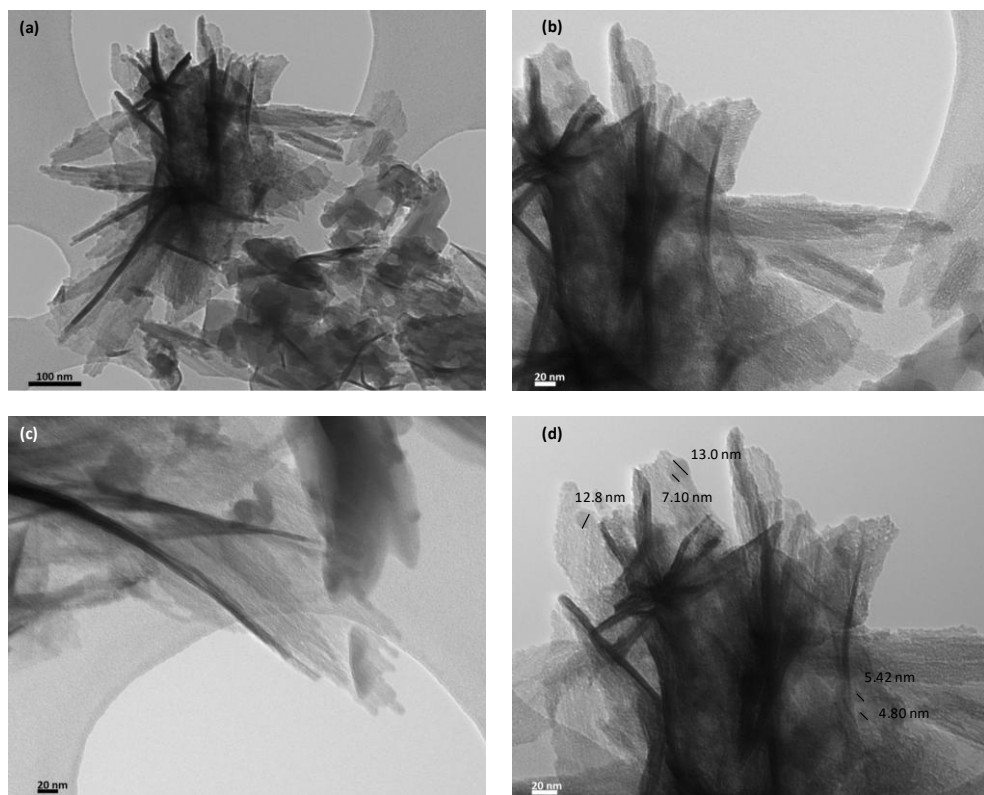
## Microscopía Electrónica

El nivel estructural de tipo laminar alcanzado por los materiales metal-orgánicos, se confirmó a través de las imágenes de microscopía de transmisión electrónica obtenidas (*TEM* y *HRTEM*, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*). Más concretamente, se muestra en la Figura 4.44 las imágenes obtenidas para los materiales Al-ITQ-SH y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, en los que se aprecia la formación de bloques laminares, siendo incluso posible distinguir la estratificación alcanzada característica del ordenamiento de cristales formados por láminas individuales. Destacar que se obtienen materiales menos aglomerados cuando los sólidos son sometidos a un proceso de oxidación (Figura 4.44 c y d), pudiendo ser este fenómeno asociado a la eliminación de contenido orgánico de las cavidades porosas y a un desorden parcial probablemente existente entre láminas consecutivas. Teniendo esto en cuenta, alcanzan un grado de estratificación interna más apreciable en las imágenes de microscopía.



**Figura 4.44.** Imágenes TEM de los materiales híbridos laminares: (a) y (b) Al-ITQ-SH y (c) y (d) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H.

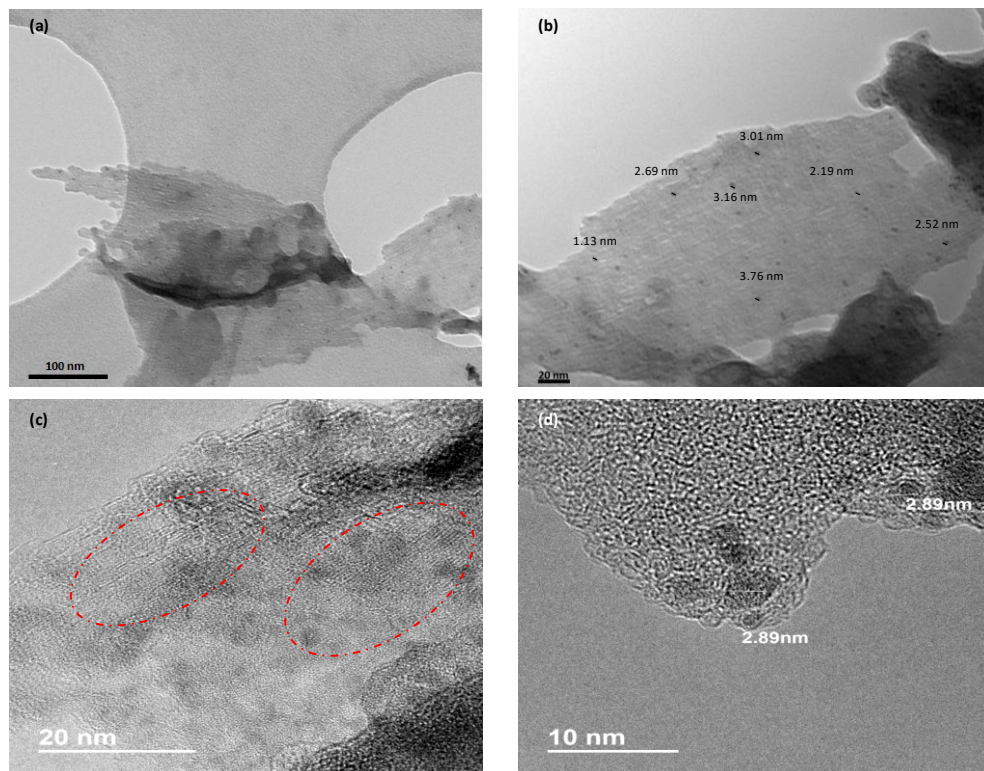
La Figura 4.45 muestra las imágenes TEM del material híbrido Al-ITQ-SH/Pd, en la que se observa que la morfología laminar persiste aún con la inclusión de nanopartículas de paladio con diámetros que oscilan entre 5 y 13 nm, aproximadamente.



**Figura 4.45.** Imágenes TEM del material híbrido laminar Al-ITQ-SH/Pd.

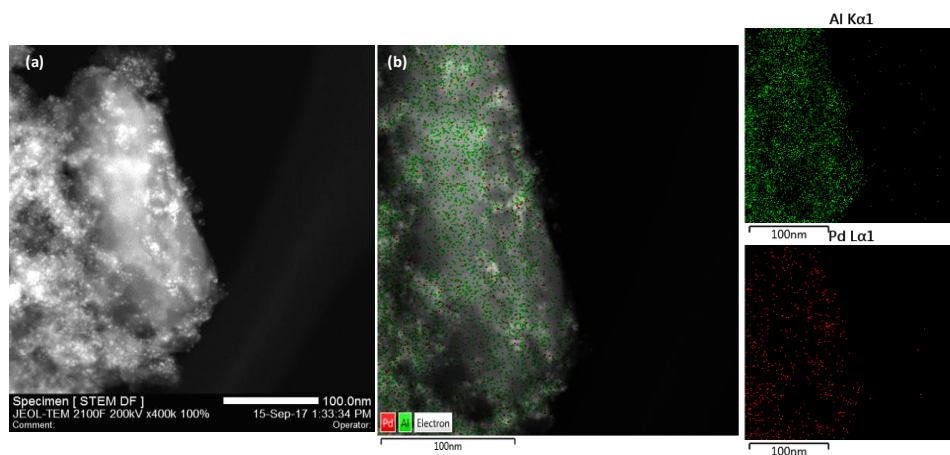
Las imágenes obtenidas para la muestra oxidada Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd, se muestra en la Figura 4.46, en las que se aprecia la obtención de un material con morfología laminar, al igual que en el caso anterior, observándose una disminución del tamaño de las nanopartículas de paladio incorporado, estando este hecho favorecido por el proceso de oxidación (2-4 nm). En estos sólidos, es posible detectar una sucesión de láminas apiladas, las cuales estarán basadas en las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas que forman esta clase de materiales híbridos (Figura 4.46c).





**Figura 4.46.** Imágenes: (a) y (b) TEM y (c) y (d) HRTEM del material híbrido laminar Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd. Los círculos rojos en la imagen (c) resaltan una zona donde se aprecia mejor la morfología laminar.

Finalmente, esta última muestra es analizada por microscopía electrónica de transmisión en campo oscuro (STEM), donde se detecta el paladio incorporado en el material híbrido final (Figura 4.47a). Además, en la Figura 4.47b se presenta el análisis realizado por EDS-STEM (*Energy Dispersive Detector-Scanning Transmission Electron Microscopy*), identificándose las diferentes especies metálicas existentes en el sólido, observándose una distribución homogénea tanto del aluminio como del paladio incorporado, apreciándose un mayor contenido de aluminio tal y como se mostró en los resultados de análisis químico obtenido (Tabla 4.8).



**Figura 4.47.** (a) Imagen STEM y (b) análisis EDS-STEM para los dos elementos metálicos incorporados en el material laminar Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd.

#### 4.4.2.3 Evaluación catalítica

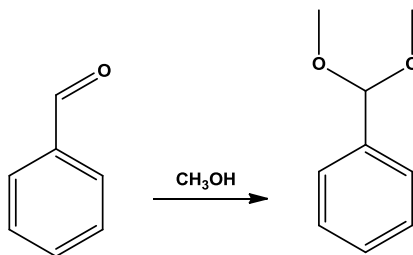
La generación de un material híbrido laminar, constituido por subdominios unidimensionales, que contiene centros ácidos (grupos sulfónicos) y nanopartículas de paladio con propiedades redox permite evaluar su actividad catalítica. Es por ello que fue empleado como catalizador para llevar a cabo tanto reacciones demandantes de acidez, así como procesos consecutivos que combinen en un solo paso reacciones redox y ácidas en las que se emplee este catalizador híbrido bifuncional como único sistema catalítico.

#### Reacciones de acetalización

- **Acetalización de benzaldehído con metanol**

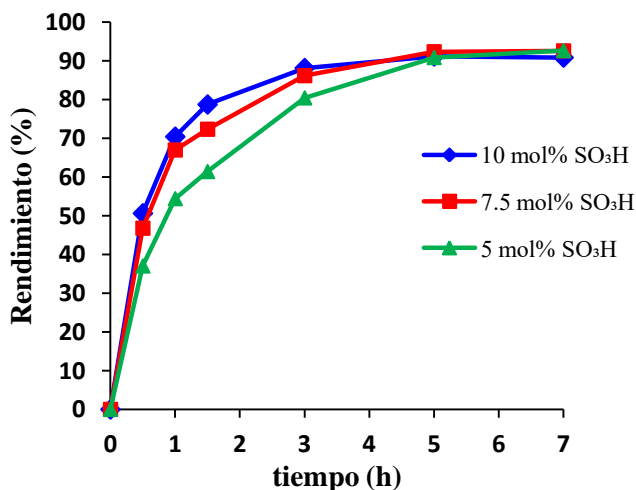
La acetalización de compuestos carbonílicos para la formación de un acetal, es uno de los métodos más empleados en síntesis orgánica para la protección de compuestos, siendo necesario para ello reaccionar aldehídos o cetonas con un alcohol o diol a través del empleo de catalizadores ácidos<sup>[42]</sup>. La producción de acetales ha sido ampliamente estudiada debido a la gran relevancia de los mismos como intermedios de reacción y productos finales en diferentes campos de aplicación, tales como en la industria farmacéutica, en la producción de fragancias y perfumes, y en la industria alimentaria<sup>[43]</sup>. Teniendo en cuenta la importancia de este proceso, se decidió estudiar la capacidad ácida del material

híbrido laminar Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H en la acetalización de benzaldehído con metanol (Esquema 4.6).



**Esquema 4.6.** Representación esquemática de la acetalización de benzaldehído con metanol.

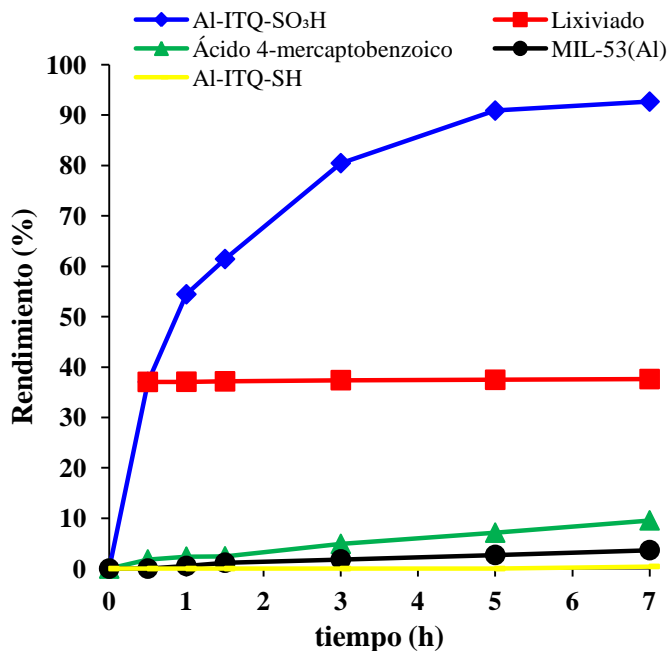
Para comenzar el estudio se optimizó la cantidad de catalizador necesaria para llevar a cabo de manera satisfactoria el mencionado proceso catalítico, estudiando la incorporación de diferentes cantidades de centros activos, es decir, 5, 7.5 y 10 mol% SO<sub>3</sub>H. En la Figura 4.48 se muestran los resultados obtenidos, en los que no se aprecia una mejora considerable en el rendimiento final obtenido para la formación del producto deseado al modificar el número de centros activos, por lo que se decidió emplear un 5 mol% SO<sub>3</sub>H como la cantidad óptima para llevar a cabo la reacción estudiada.



**Figura 4.48.** Representación de las cinéticas obtenidas en la acetalización de benzaldehído, empleando diferentes cantidades de centros activos del material híbrido laminar Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, usando metanol como disolvente a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno.

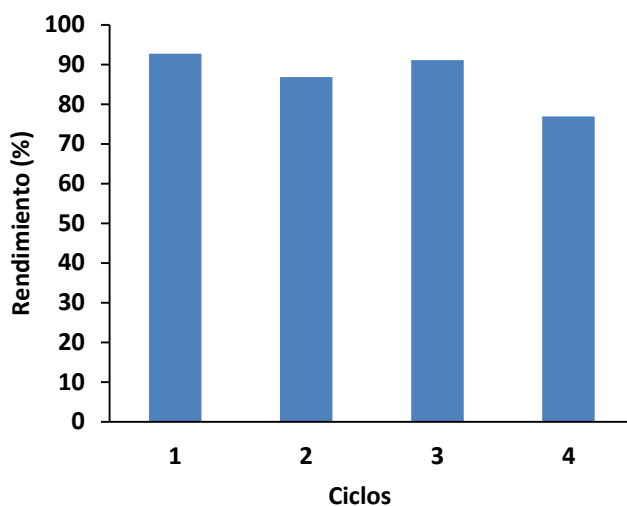
Para corroborar la participación activa de los grupos sulfónicos en el proceso, se realizó la reacción bajo las mismas condiciones con dos tipos diferentes de materiales metal-orgánicos. Primero, se probó el material híbrido laminar Al-ITQ-SH, el cual exhibe la morfología característica de sólidos laminares, presentando grupos tiol localizados en el espacio interlaminar. A continuación, se empleó el MOF 3D convencional MIL-53(Al), basado también en nodos metálicos de aluminio. Ambos materiales metal-orgánicos presentan una baja actividad, obteniéndose bajos rendimientos a las 7 horas de reacción (Figura 4.49). Teniendo en cuenta estos resultados, se confirmó la escasa actividad que presentan los nodos de aluminio como ácidos Lewis de ambas estructuras metal-orgánicas, corroborándose igualmente la baja actividad que poseen los grupos tiol.

En la misma figura, se representa el rendimiento del proceso cuando el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H es eliminado del medio de reacción a los 30 minutos, con un 37% de rendimiento a producto. El resultado obtenido muestra como el rendimiento se mantiene prácticamente invariable durante las 7 horas de reacción, confirmando que no tiene lugar la migración de especies activas del material sólido hacia el medio de reacción. Además, se realizó la acetalización con un 5 mol% del ácido 4-mercaptobenzoico, obteniéndose solamente un rendimiento del 10% a las 7 horas de reacción, lo cual confirma la baja actividad catalítica del espaciador orgánico puro que es empleado durante el proceso de síntesis solvotermal. Por todo lo dicho, se corrobora la naturaleza heterogénea del proceso catalítico estudiado. Para comprobar la elevada actividad del proceso catalítico se comparó el valor del TON a 1 hora de reacción para los sólidos Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H y Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> descrito en la bibliografía, obteniéndose un valor significativamente superior para el catalizador aquí sintetizado (11 y 2 h<sup>-1</sup>, respectivamente)<sup>[44]</sup>.

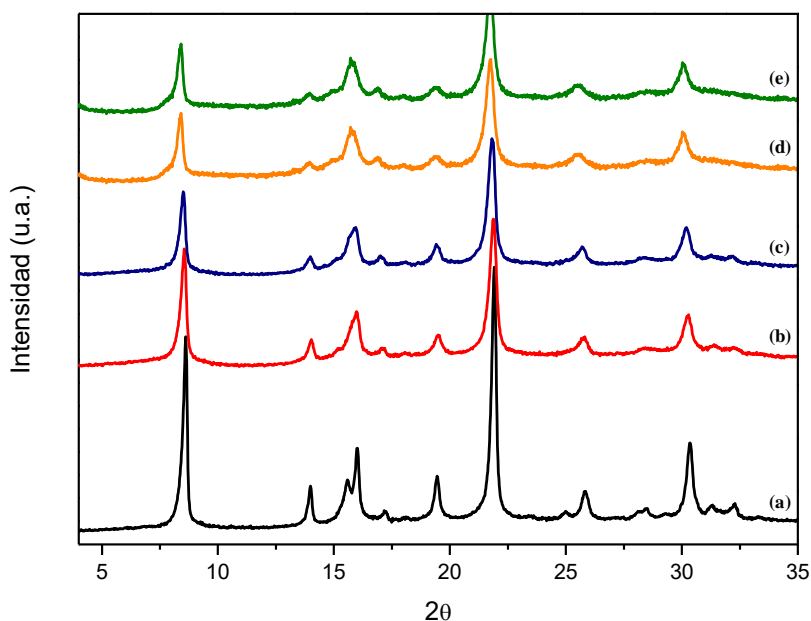


**Figura 4.49.** Representación de las cinéticas obtenidas en la acetalización de benzaldehído, empleando diferentes catalizadores y usando metanol como disolvente a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno. Se representa también el rendimiento cuando se lleva a cabo la separación del catalizador del medio de reacción (0.5 h).

Finalmente, se muestra en la Figura 4.50 la capacidad del material híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H para ser reusado durante cuatro ciclos consecutivos, manteniéndose prácticamente sin cambios la actividad catalítica aunque con un ligero descenso de la misma en el cuarto uso. Además, la Figura 4.51 muestra los difractogramas obtenidos por el catalizador después de cada ciclo catalítico, en los que no se observan cambios, confirmandose la elevada estabilidad del material empleado.

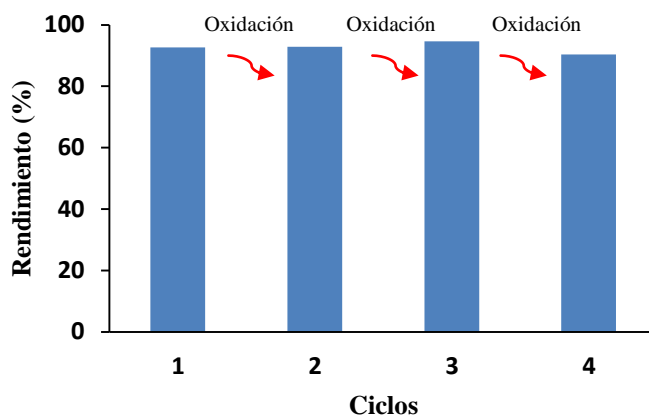


**Figura 4.50.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la acetalización de benzaldehído, empleando el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H con un 5 mol% SO<sub>3</sub>H, usando metanol como disolvente, a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno. El tiempo necesario para el primer ciclo es de 7 h, para el segundo y tercero son 10 h y para el cuarto 15 h.

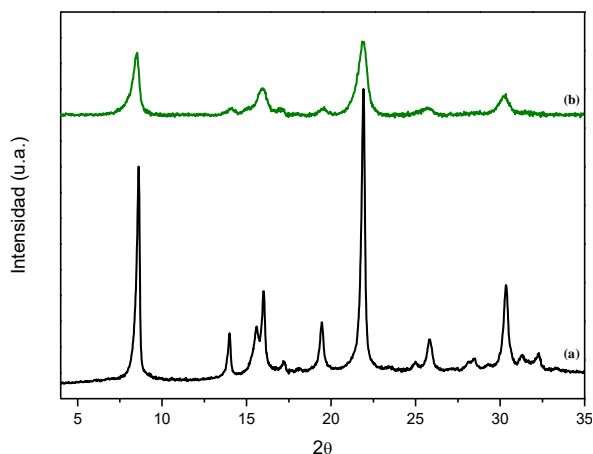


**Figura 4.51.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.

Para estudiar más en detalle el proceso, se llevaron a cabo cuatro usos del proceso catalítico con la particularidad de someter al catalizador a un proceso de oxidación entre cada uso, alcanzado de esta manera un elevado rendimiento sin necesidad de aumentar el tiempo de reacción para ello, permaneciendo estable la morfología laminar del catalizador empleado (Figura 4.52 y 4.53). En estos casos los procesos de oxidación intermedios facilitan la formación adicional de grupos sulfónicos, responsables de la actividad del material híbrido, a partir, probablemente, de grupos tiol que no fueron oxidados inicialmente.



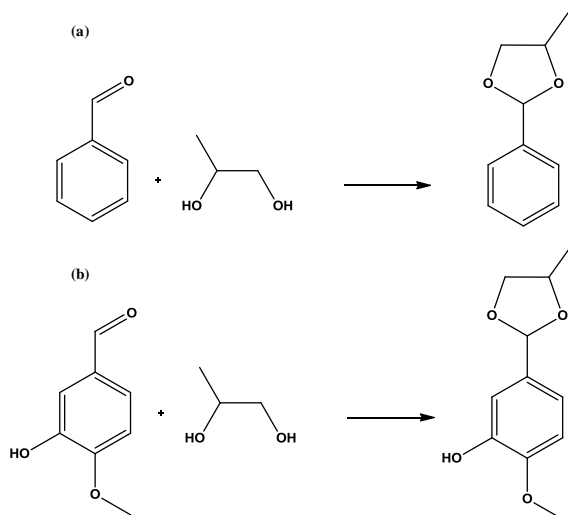
**Figura 4.52.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la acetalización de benzaldehído, empleando el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H con un 5 mol% SO<sub>3</sub>H y oxidando después de cada uso, usando metanol como disolvente, a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno. El tiempo necesario para todos los ciclos es de 7 h.



**Figura 4.53.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado y (b) cuarto uso después de oxidarlo entre cada uso.

- **Acetalización de bezaldehído o vanilina con 1,2-propanodiol**

Los acetales cíclicos son de especial relevancia ya que se emplean en la producción de fragancias, aromas, aditivos alimentarios y productos farmacéuticos [43b, 45]. Para obtener éstos se han empleado ácidos inorgánicos, resinas, zeolitas, materiales mesoporosos y materiales metal-orgánicos como catalizadores<sup>[40, 46]</sup>. Dichos acetales son producidos mediante la reacción entre un aldehído y un diol, generándose el acetal deseado y agua. En este proceso, se produce un equilibrio en la reacción, siendo necesario la eliminación del medio de reacción del agua producida, con el objeto de desplazar dicho equilibrio hacia los productos, con la consiguiente mejora de los rendimientos obtenidos. Considerando la importancia de los acetales cíclicos y la potencial actividad del material híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H en la producción de acetales (mostrado anteriormente), se llevó cabo la reacción de acetalización entre benzaldehído o vanilina en presencia del 1,2-propanodiol para producir su correspondiente acetal (Esquema 4.7).

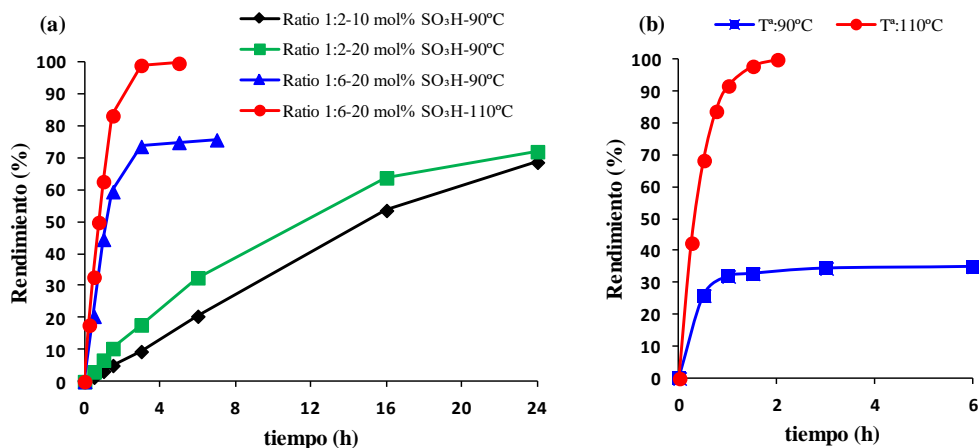


**Esquema 4.7.** Representación esquemática de la acetalización del 1,2-propanodiol con: (a) benzaldehído y (b) vanilina.

Para optimizar el proceso catalítico, se comenzó tomando como referencia la acetalización de benzaldehído y empleando 10 y 20 mol% SO<sub>3</sub>H como carga de catalizador (Figura 4.54a). En este último caso, se apreció un ligero aumento de la conversión a las 24 horas, por lo que se tomó el mayor porcentaje de catalizador como el más óptimo. Posteriormente, se aumentó la relación aldehído:alcohol



desde 1:2 a 1:6, observando como se incrementa significativamente el rendimiento desde un 32% hasta un 75% a las 7 horas de reacción. A pesar de esta mejora, no se consiguió alcanzar una elevada conversión, por lo que se aumentó la temperatura desde 90°C hasta 110°C, empleándose un colector Dean-Stark para eliminar el agua producida. En este caso, se logró prácticamente conversión completa (99%) a las 5 horas de reacción. Por lo tanto, a través del control de los diferentes parámetros que intervienen en el proceso catalítico, es posible obtener elevados rendimientos en tiempos cortos de reacción. Una vez optimizada dicha reacción, se pasó al estudio de la acetalización cuando se utiliza la vanilina como aldehído. En este caso, se utilizaron las condiciones de reacción anteriormente evaluadas (carga de catalizador: 20 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  y relación aldehído:alcohol 1:6). Se emplearon dos temperaturas diferentes, al igual que en el caso anterior, variándola desde 90°C hasta 110°C con un colector Dean-Stark en este último experimento. De esta manera, se consiguieron alcanzar elevados rendimientos en tiempos cortos de reacción, pasando de un 35% a las 6 horas a conversión completa a las 2 horas de reacción (Figura 4.54b).



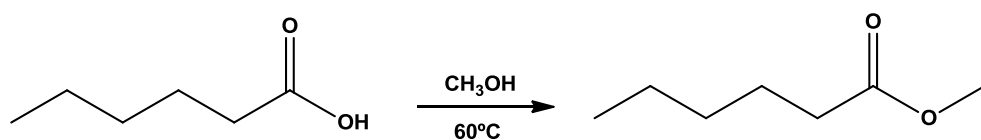
**Figura 4.54.** Representación de las cinéticas obtenidas en la acetalización de 1,2-propanodiol con: (a) benzaldehído y (b) vanilina, empleando el material híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H como catalizador.

Por todo lo dicho, el material híbrido laminar Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H ha llevado a cabo con elevados rendimientos, no solo la acetalización con metanol, sino también con un diol formando acetales cíclicos, demostrando una elevada actividad como catalizador heterogéneo ácido para generar productos de alto valor añadido en la

industria alimentaria, tal y como se describe en la FEMA (*Flavour Extract Manufacturers Association*)<sup>[47]</sup>.

### Reacciones de esterificación

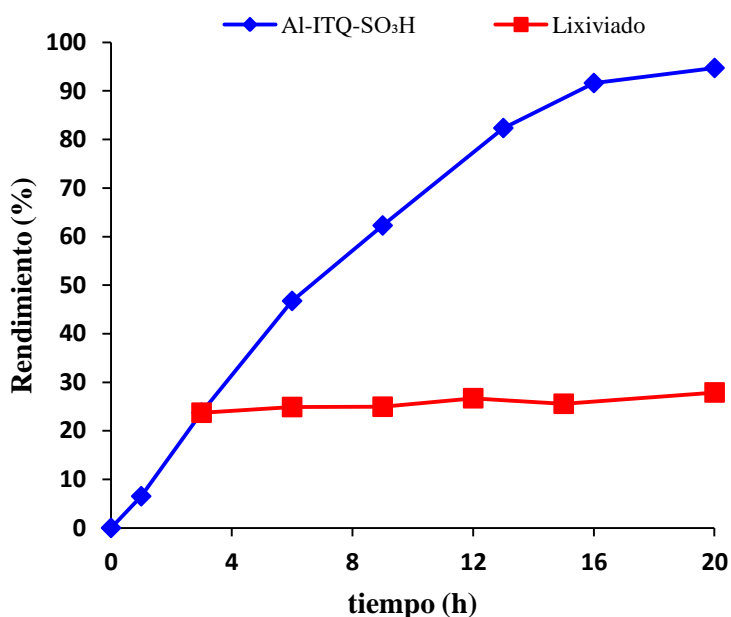
La esterificación de un alcohol con un ácido carboxílico para formar su correspondiente éster es una reacción ampliamente conocida<sup>[48]</sup>. Este proceso ha sido estudiado tanto a través de catálisis homogénea, mediante el empleo de ácidos inorgánicos, como a través de catálisis heterogénea usando por ejemplo resinas, zeolitas, materiales mesoporosos y sólidos metal-orgánicos<sup>[49]</sup>. Actualmente, existe un gran interés en este proceso catalítico ya que es de gran relevancia en diferentes campos de aplicación, debido a que los ésteres orgánicos son comúnmente usados como derivados plásticos, disolventes, en fragancias, en la industria alimentaria y agroquímica<sup>[50]</sup>. Siguiendo lo arriba expuesto, se decidió emplear el material híbrido laminar Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H como catalizador ácido en la esterificación del ácido hexanoico con metanol (Esquema 4.8).



**Esquema 4.8.** Representación esquemática de la esterificación del ácido hexanoico con metanol.

La Figura 4.55 muestra la elevada actividad catalítica (95%) que el catalizador híbrido alcanza en tiempos cortos de reacción, empleando 10 mol% SO<sub>3</sub>H como carga del mismo. Además, se llevó a cabo la separación del catalizador a las 3 horas de reacción (24%), realizando el posterior análisis del lixiviado, el cual muestra como el rendimiento se mantiene prácticamente invariable, confirmando la estabilidad del catalizador bajo las condiciones de reacción, ya que no se produce la liberación de especies activas del mismo al medio de reacción. La reacción catalítica fue también llevada a cabo con los materiales metal-orgánicos Al-ITQ-SH y MIL-53(Al), observando una baja actividad en ambos casos, 3 y 2 %, respectivamente. Estos resultados corroboran el papel estructural que exhibe el aluminio, presentando una baja capacidad ácida. Además, se puede concluir la nula actividad de los grupos tiol en el proceso catalítico, evidenciando el efectivo

proceso de oxidación llevado a cabo para generar grupos sulfónicos ácidos y catalíticamente activos. Otro aspecto analizado, fue evaluar la capacidad catalítica del ligando orgánico empleado durante el proceso de síntesis, el cual se empleó como catalizador con tres cantidades diferentes del mismo, presentando una baja actividad para producir el éster orgánico en todos los casos (Tabla 4.10). Considerando estos resultados, se confirmó la naturaleza heterogénea del proceso y la baja reactividad asociada al espaciador orgánico puro cuando interviene como catalizador en fase homogénea.



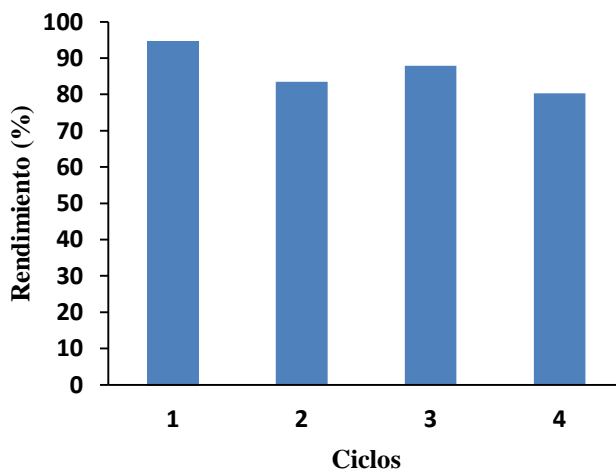
**Figura 4.55.** Cinética obtenida para la esterificación del ácido hexanoico con metanol a 60°C, empleando un 10 mol% SO<sub>3</sub>H del material Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H como catalizador híbrido. Se representa la separación del sólido a las 3 horas y la cinética obtenida por el lixiviado generado bajo las mismas condiciones.

**Tabla 4.10.** Rendimientos del hexanoato de metilo<sup>a</sup>.

Catalizadores	Cantidad (mol%)	Rendimiento (%)
Al-ITQ-SH	10	2
MIL-53(Al)	10	3
Ácido 4-mercaptobenzoico	10	5
Ácido 4-mercaptobenzoico	5	4
Ácido 4-mercaptobenzoico	3	4
Blanco	---	3

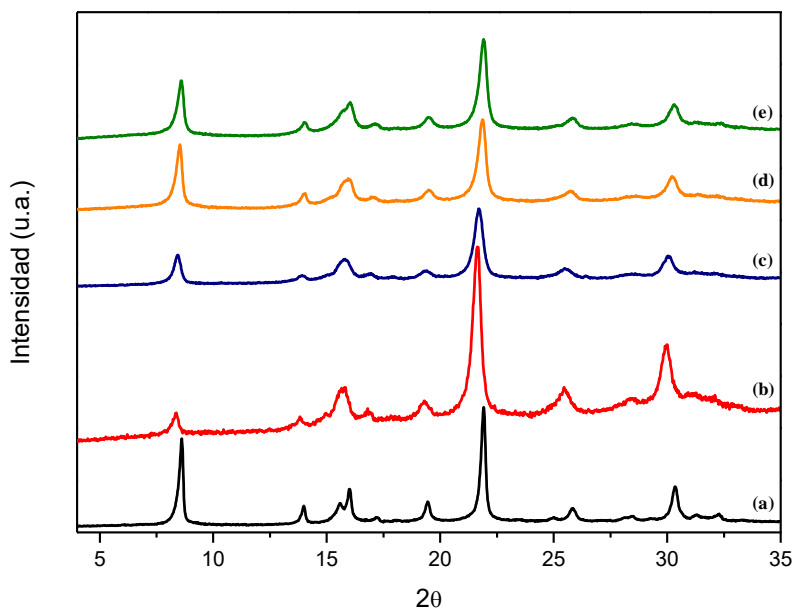
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: Ácido hexanoico (0.4 mmol), metanol (1 mL), 10 mol % SO<sub>3</sub>H, 60°C, 20 h.

El catalizador se probó durante cuatro usos consecutivos (Figura 4.56), obteniéndose una elevada actividad en todos ellos, aunque con un ligero incremento en el tiempo de reacción. En este caso, el catalizador únicamente es recuperado por filtración y lavado con abundante metanol entre cada uso.



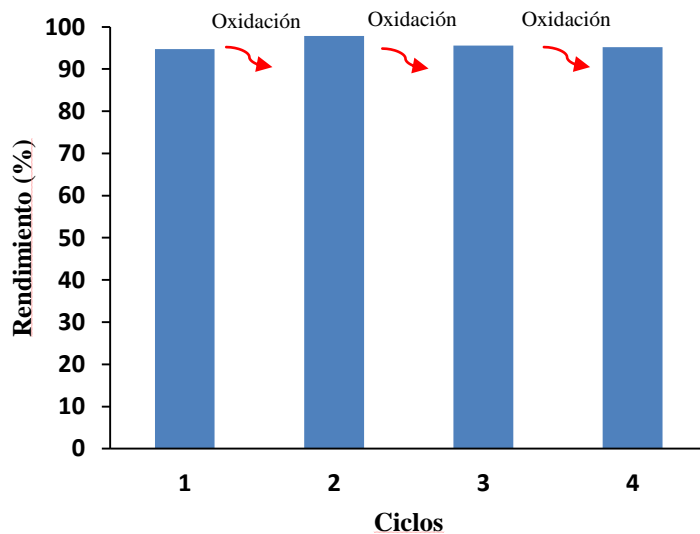
**Figura 4.56.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la esterificación del ácido hexanoico con metanol, empleando un 10 mol% SO<sub>3</sub>H del catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H a 60°C. El tiempo necesario para el primer ciclo es de 20 h, para el segundo 24 h, para el tercero 30 h y para el cuarto 48 h.

Para corroborar la estabilidad ofrecida por el material metal-orgánico, se muestra en la Figura 4.57 los difractogramas obtenidos después de cada uso, observándose que se mantienen las bandas de difracción de los sólidos sin cambios, aunque se aprecia un ligero descenso de cristalinidad.

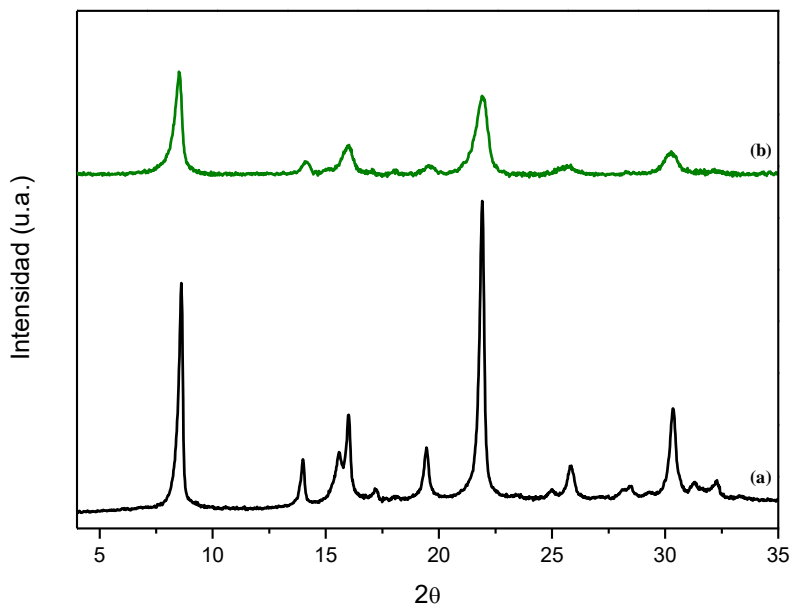


**Figura 4.57.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.

Con el objeto de mejorar el comportamiento catalítico del material híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H durante los sucesivos ciclos, se llevó a cabo el estudio de reusabilidad anteriormente expuesto, con la diferencia de someter al catalizador híbrido a un tratamiento de oxidación después de cada uso, observándose en todo momento una elevada conversión al mismo tiempo de reacción, preservándose la estructura laminar inicial del catalizador ácido (Figura 4.58 y 4.59).



**Figura 4.58.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la esterificación del ácido hexanoico con metanol a 60°C, empleando un 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  del catalizador  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$  y oxidando después de cada uso. El tiempo necesario para todos los ciclos es de 20 h.

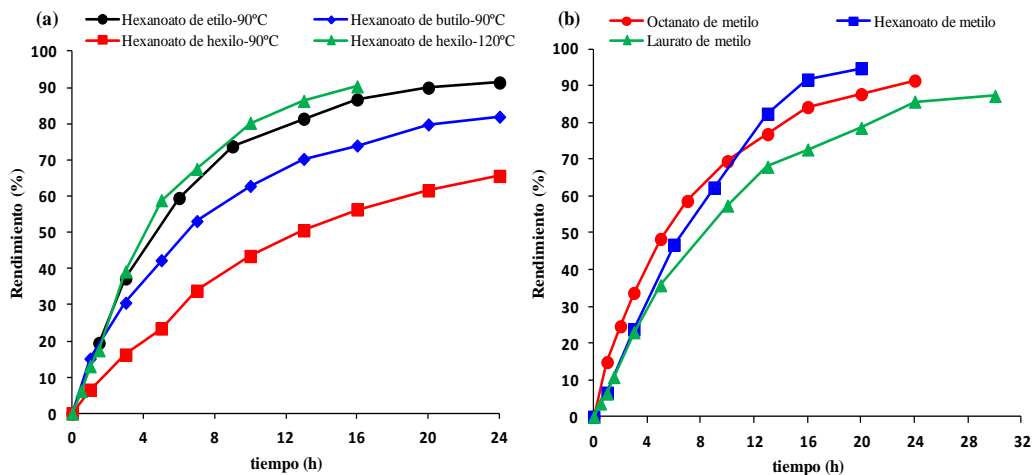


**Figura 4.59.** Difractogramas para el catalizador  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$ : (a) recién sintetizado y (b) cuarto uso después de oxidarlo entre cada uso.

Teniendo en cuenta los óptimos resultados obtenidos, se decidió estudiar la capacidad ácida del catalizador híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H en la producción de otros ésteres orgánicos de gran interés en la industria alimentaria, tal y como describe la FEMA<sup>[51]</sup>. La Figura 4.60a muestra las cinéticas obtenidas para los distintos ésteres producidos, empleando en todos los casos el ácido hexanoico y aumentando el número de átomos de carbono del alcohol utilizado al mismo tiempo como reactivo y disolvente de la reacción. Se comenzó introduciendo etanol como alcohol, bajo las condiciones de reacción comentadas anteriormente y descritas en el apartado 4.3.2, produciendo hexanoato de etilo con un 91% de rendimiento a las 24 h. Al aumentar la cadena del alcohol a cuatro átomos de carbono (butanol), descendió ligeramente el rendimiento a producto hasta un 82% en el mismo tiempo de reacción. Sin embargo, al utilizar hexanol se produce un descenso notable del rendimiento a producto, obteniéndose un 65% a las 24 h. Por este motivo, se decidió llevar a cabo el proceso de esterificación aumentando la temperatura hasta los 120°C, alcanzándose en este caso un 90% de rendimiento a las 16 h. Considerando los resultados obtenidos, se observó que al aumentar la longitud de la cadena alifática del alcohol empleado, se alcanzaron menores rendimientos, siendo incluso necesario condiciones de reacción más severas para superar este efecto.

A continuación, se estudió el efecto al aumentar la cadena alifática del ácido empleado en la reacción, manteniendo el metanol como reactivo y disolvente del proceso, bajo las mismas condiciones de reacción (Figura 4.60b). Para comenzar, se empleó el ácido octanoico como reactivo, alcanzándose un 91% de rendimiento al éster a las 24 h, mientras se obtuvo un 87% a las 30 h cuando se utilizó el ácido láurico, el cual presenta una cadena alifática de doce átomos de carbono. Teniendo en cuenta estos resultados, al igual que en el caso anterior, al aumentar la longitud de la cadena alifática del ácido, se obtienen menores rendimientos. En ambos casos, el efecto podría ser debido al mayor impedimento que exhiben los reactivos al aumentar la longitud de sus cadenas hidrocarbonadas para reaccionar con los centros activos del catalizador y producir el éster correspondiente.

En base a los resultados obtenidos, se confirmó la elevada capacidad del material híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H para actuar como catalizador ácido en la reacción de esterificación, incluso obteniéndose elevados rendimientos cuando se emplean reactivos de mayores dimensiones moleculares, siendo todos los productos obtenidos de especial relevancia en la industria alimentaria.

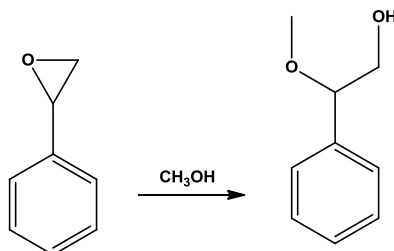


**Figura 4.60.** Representación de las cinéticas obtenidas para la producción de diferentes ésteres orgánicos empleando un 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  del material híbrido  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$  utilizado como catalizador.

### Reacción de apertura del anillo del óxido de estireno

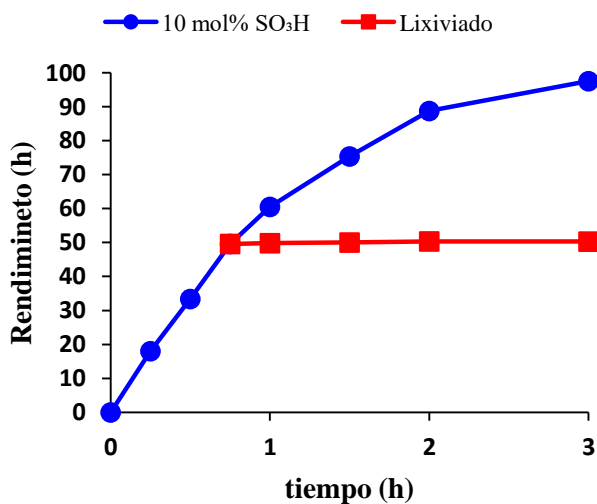
Los epóxidos son intermedios de elevada importancia en síntesis orgánica, empleándose como material de partida de productos de alto valor añadido a escala industrial. Uno de los procesos más relevantes es la apertura del anillo de epóxidos con un alcohol, estando catalizado este proceso por un ácido para producir  $\beta$ -alcoxialcoholes de interés para la industria farmacéutica<sup>[52]</sup>. Debido a la importancia de esta reacción, ha sido ampliamente estudiada a través del uso de diferentes tipos de catalizadores, partiendo de sistemas homogéneos más convencionales hasta el empleo de catalizadores heterogéneos más complejos, utilizándose en este último caso una gran variedad de materiales, tales como resinas, arcillas, zeolitas, MOFs etc<sup>[53]</sup>. Teniendo en consideración la importancia del proceso, surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que al emplearlos como catalizadores permitan alcanzar elevados rendimientos bajo condiciones suaves de reacción. Por todo lo dicho, se decidió evaluar la capacidad ácida del material laminar metal-orgánico  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$  en la reacción de apertura del anillo del óxido de estireno con metanol, empleando condiciones de reacción suaves durante el proceso (Esquema 4.9).





**Esquema 4.9.** Representación esquemática de la apertura del anillo del óxido de estireno con metanol.

Se llevó a cabo el proceso catalítico con un 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$ , obteniéndose un 98% de rendimiento a las 3 horas de reacción (Figura 4.61). Para corroborar la heterogeneidad del proceso, se realizó la separación del catalizador mediante filtración a los 45 minutos (rendimiento del 49%) y la reacción se continuó hasta las 3 h. El resultado se muestra en la Figura 4.61, en la que se aprecia que no se incrementa el rendimiento a producto una vez separado el catalizador sólido, quedando demostrada la ausencia de especies activas en el medio de reacción y, por lo tanto, la naturaleza heterogénea del proceso catalítico.



**Figura 4.61.** Representación de la cinética obtenida en la apertura del anillo del óxido de estireno empleando 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  del material híbrido laminar  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$  y el análisis del lixiviado previa separación del catalizador (0.75 h), usando metanol como disolvente a  $30^\circ\text{C}$ .

Además, se llevó a cabo la reacción con los materiales híbridos MIL-53(Al) y Al-ITQ-SH, obteniéndose muy bajos rendimientos de reacción (Tabla 4.11). De esta manera se corroboró, al igual que para las demás reacciones anteriormente descritas, la escasa actividad de los nodos de aluminio y de los grupos tiol para realizar esta reacción. Además, se empleó el ácido 4-mercaptobenzoico como catalizador, mostrando una baja actividad a las 3 h de reacción.

**Tabla 4.11.** Rendimientos y valores de TONs y TOFs obtenidos en la apertura del anillo del óxido de estireno<sup>a</sup>.

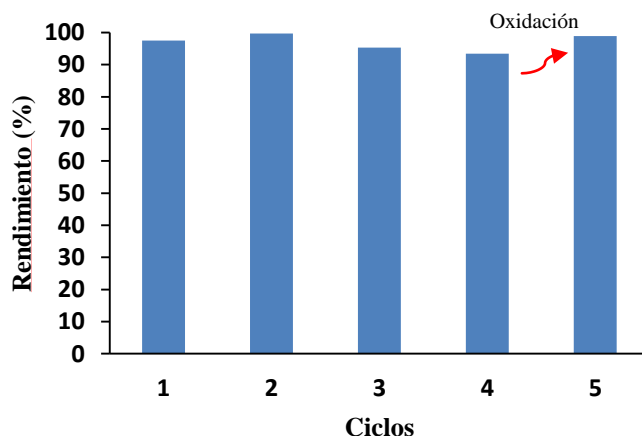
Catalizadores	Cantidad (mol%)	Rendimiento (%)	TON	TOF <sub>ro</sub> (h <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H	10	98	10	8
Al-ITQ-SH	10	---	---	---
MIL-53(Al)	10	---	---	---
Ácido 4- mercaptobenzoico	10	37	---	---
Ácido 4- mercaptobenzoico	5	25	---	---
Ácido 4- mercaptobenzoico	1	5	---	---
Blanco	---	---	---	---
HKUST-1 <sup>c[35h]</sup>	10	44	4	1
HKUST-1 <sup>c[35h]</sup>	12.5	89	7	3
Basolite F300 <sup>c[35h]</sup>	10	99	10	6
UiO66 <sup>c[35h]</sup>	10	26	3	3

<sup>a</sup> Condiciones de reacción: óxido de estireno (0.25 mmol), metanol (1 mL), 3 h.<sup>b</sup> Calculado a velocidades iniciales.

<sup>c</sup> Condiciones de reacción: óxido de estireno (2.0 mmol), metanol (5 mL), 40°C, 24 h.

Para verificar la elevada capacidad presentada por el sólido  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$ , se muestra en la Tabla 4.11 los valores de TONs y TOFs de dicho material y de una serie de MOFs convencionales, mostrando valores superiores al encontrado cuando se emplean materiales basados en cobre, aluminio y zirconio y valores comparables cuando se utiliza hierro como nodo metálico, siendo un material competitivo con respecto a dichos MOFs convencionales.

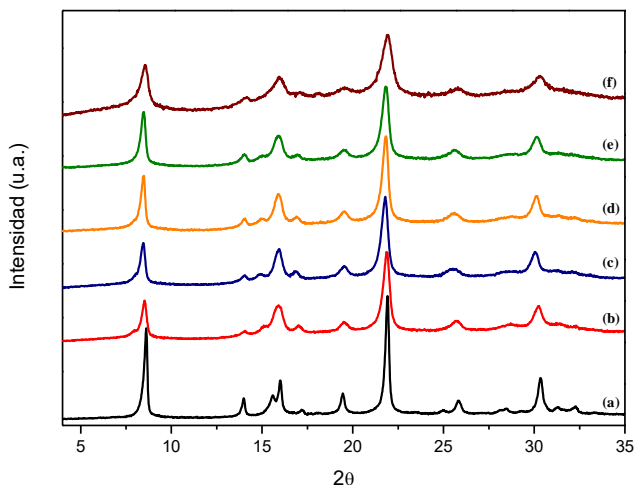
Finalmente, se estudió la capacidad del catalizador híbrido  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$  para ser reusado durante cuatro usos consecutivos. Como se muestra en la Figura 4.62, durante los primeros cuatro ciclos se alcanzaron altos rendimientos, observándose un aumento drástico del tiempo necesario para llevar a cabo la reacción en el último ciclo. Para superar este problema, se sometió al catalizador usado durante cuatro ciclos a un tratamiento de oxidación y se usó en un quinto ciclo, recuperando totalmente su actividad a las 3 horas de reacción. Este hecho, como se ha comentado anteriormente, probablemente, estaría relacionado con la oxidación adicional de grupos tiol que inicialmente no fueron oxidados.



**Figura 4.62.** Rendimientos obtenidos durante cinco ciclos consecutivos en la apertura del anillo del óxido de estireno con metanol a  $30^\circ\text{C}$ , empleando un 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  del catalizador  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$ . El tiempo necesario para el primer, segundo y tercer ciclo es de 3 h, para el cuarto 18 h y para el quinto 3h.

Además, la Figura 4.63 muestra los difractogramas del catalizador metal-orgánico después de cada ciclo, manteniéndose prácticamente sin cambios apreciables en todo momento. Por lo tanto, se demostró la alta actividad que presenta el material metal-orgánico  $\text{Al-ITQ-SO}_3\text{H}$  para llevar a cabo la apertura del

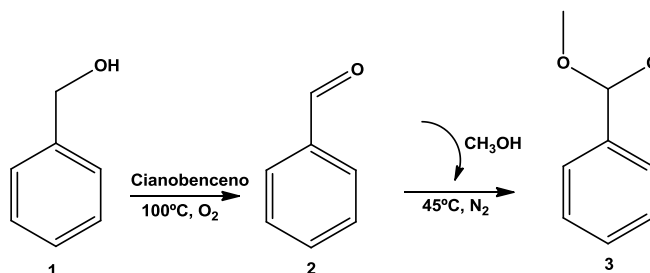
anillo del óxido de estireno con metanol bajo condiciones suaves de reacción, permaneciendo la actividad durante varios ciclos consecutivos.



**Figura 4.63.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso, (e) cuarto uso y (f) quinto uso previa oxidación.

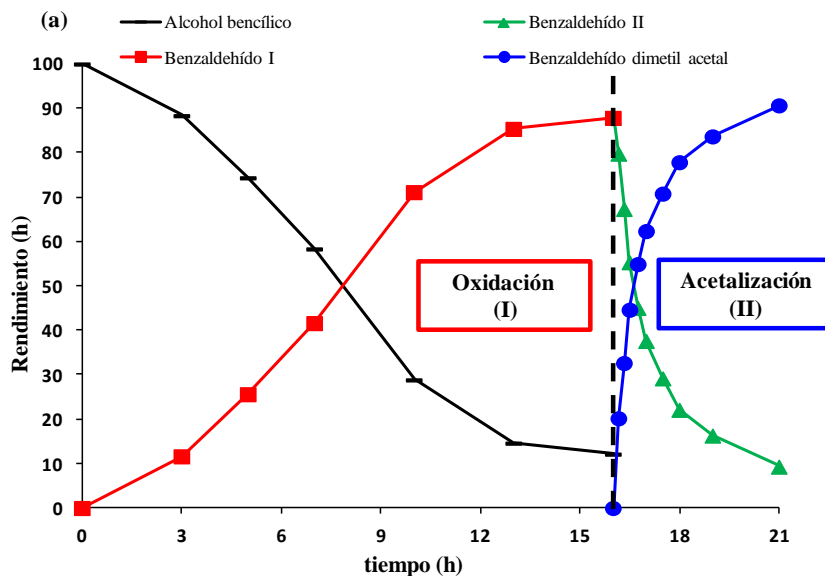
### Reacción de oxidación-acetalización

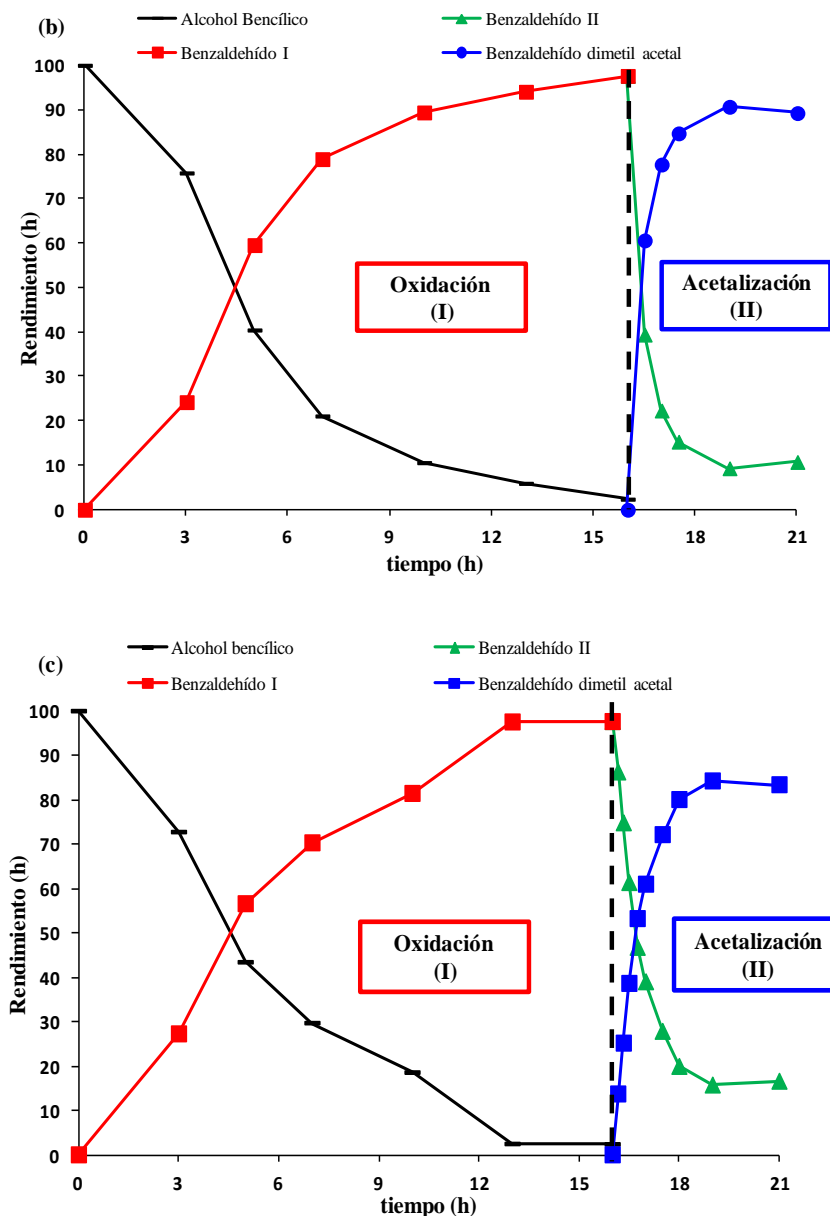
La síntesis directa de acetales a partir de alcoholes no ha sido ampliamente estudiada todavía, siendo un gran reto poder llevar a cabo las dos transformaciones catalíticas empleando un único catalizador en un solo reactor, evitando las etapas posteriores de separación y purificación de productos intermedios con el consiguiente ahorro energético, ayudando al desarrollo de un proceso medioambientalmente más sostenible<sup>[54]</sup>. Específicamente, se han empleado diferentes catalizadores para llevar a cabo este proceso: ácidos inorgánicos combinados con especies de paladio, metaloporfirinas de paladio, MOFs (UiO66-NH<sub>2</sub>-Pd) etc<sup>[55]</sup>. Debido a la importancia de obtener nuevos materiales activos que lleven a cabo este proceso catalítico, se preparó en el presente capítulo un material metal-orgánico bifuncional, Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd, y se analizó su comportamiento catalítico en el proceso mencionado anteriormente. Este proceso consecutivo (*one-pot*) consta de dos pasos: el primero consiste en la oxidación de alcohol bencílico (1) bajo atmósfera de oxígeno catalizado a través del paladio incorporado en el material híbrido, obteniendo benzaldehído (2), siendo el segundo paso la acetalización del benzaldehído producido con metanol para obtener el correspondiente acetal (3) gracias a la presencia de centros ácidos, es decir, grupos sulfónicos, en el catalizador (Esquema 4.10).



**Esquema 4.10.** Representación esquemática de la reacción en dos pasos de oxidación-acetalización.

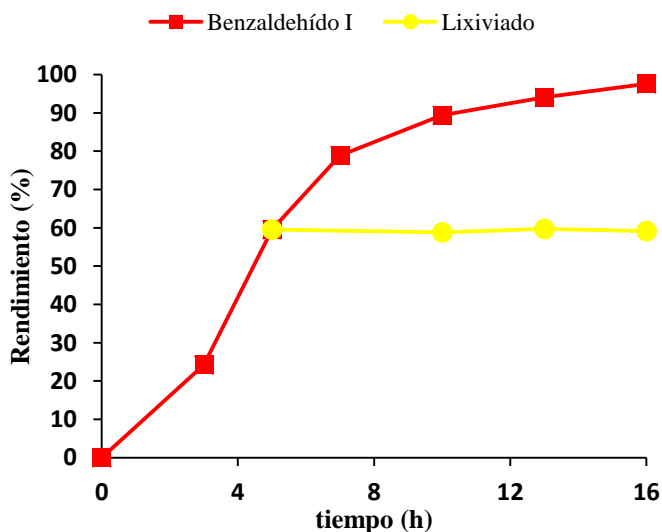
El estudio catalítico comienza, al igual que en los anteriores apartados, llevando a cabo el proceso catalítico con tres porcentajes diferentes de centros activos, considerándose en este caso el paladio como fase activa (1, 3 y 5 mol% Pd). Tal y como se muestra en la Figura 4.64, al emplear un 1 mol% Pd, la reacción tiene lugar, aunque alcanzando solamente un 87% de rendimiento a las 16 h en la oxidación del alcohol. Al emplear una mayor carga de paladio, 5 mol%, se obtuvo en el primer paso una elevada conversión, alcanzándose un rendimiento del 97%, aunque por el contrario en la segunda etapa no se alcanza la mayor producción del acetal (83%). Finalmente, se observó que la cantidad óptima necesaria fue de un 3 mol% Pd, ya que se vuelve a alcanzar una elevada conversión en el primer paso de reacción (97%) y se mejora la producción final del acetal hasta un 90%.





**Figura 4.64.** Representación de las cinéticas obtenidas para la reacción consecutiva de oxidación-acetalización en presencia de diferentes porcentajes del catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd: (a) 1 mol% Pd, (b) 3 mol% Pd y (c) 5 mol% Pd, donde el paso I se lleva a cabo a 100°C bajo atmósfera de oxígeno y el paso II a 45°C bajo atmósfera de nitrógeno.

Además, se realizó la separación del catalizador y posterior seguimiento de la reacción de oxidación sin el mismo (estudio de lixiviado). En este caso particular se separó por filtración el sólido a las 5 h (59%), observándose como se mantiene el rendimiento al producto final durante las 16 h de reacción (Figura 4.65). De esta forma, se confirmó la ausencia de paladio en el medio de reacción, corroborándose que se lleva a cabo el proceso de manera heterogénea.



**Figura 4.65.** Representación de la cinética de la reacción de oxidación en presencia de Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H como catalizador con un 3 mol% Pd, con cianobenceno como disolvente, a 100°C y en atmósfera de oxígeno. Se representa también el análisis del lixiviado, separando el catalizador sólido del medio de reacción a las 5 h.

Para corroborar la eficacia del material bifuncional sintetizado, la reacción de oxidación se llevó a cabo con los materiales metal-orgánicos Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H, Al-ITQ-SH y MIL-53(Al), mostrando todos ellos una baja actividad, lo cual confirma la necesidad de la incorporación de paladio en los mismos (Tabla 4.12). Además, se analizó también la actividad catalítica del precursor de paladio empleado en la síntesis solvotermal, alcanzando bajos rendimientos al mismo tiempo de reacción. Se calculó los valores de TON para una serie de Pd@MOFs descritos en la bibliografía, obteniéndose valores comparables con el mostrado por el catalizador aquí sintetizado.

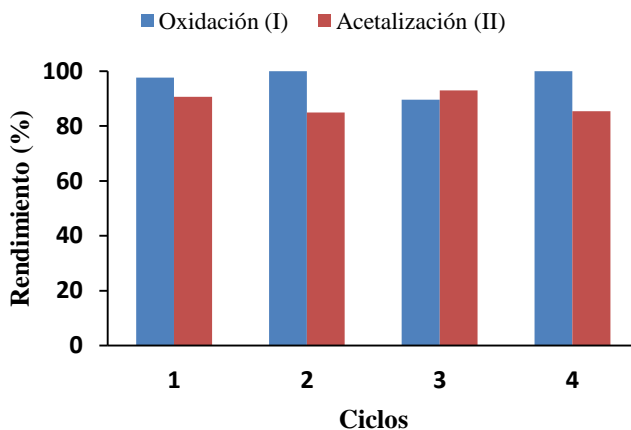
**Tabla 4.12.** Rendimientos y valores de TONs obtenidos en la oxidación del alcohol bencílico<sup>a</sup>.

Catalizadores	Cantidad (mol%)	Rendimiento (%)	TON
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd	5	98	20
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd	3	98	33
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd	1	88	88
Al-ITQ-SH	3	2	0.7
Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H	3	2	0.7
MIL-53(Al)	3	---	---
Ácido 4-mercaptobenzoico	10	2	---
Cloruro de bis(benzonitrilo)paladio (II)	3	12	---
Blanco	---	4	---
Pd@UiO67 <sup>b[56]</sup>	1	99	99
Pd@MIL-101 <sup>c[57]</sup>	1	99	99
Pd@Cu-MOF <sup>d[58]</sup>	5	95	19

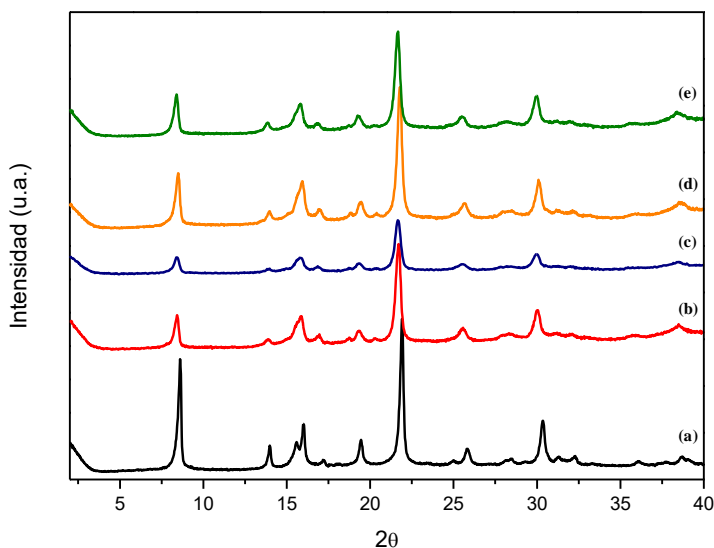
<sup>a</sup> Condiciones de reacción: alcohol bencílico (0.20 mmol), cianobenceno (1 mL), 16 h, 100°C, O<sub>2</sub>. <sup>b</sup> Condiciones de reacción: alcohol bencílico (1.0 mmol), tolueno (10 mL), 20 h, 100°C. <sup>c</sup> Condiciones de reacción: alcohol bencílico (1.0 mmol), tolueno (10 mL), 1.5 h, 80°C, O<sub>2</sub>. <sup>d</sup> Condiciones de reacción: alcohol bencílico (0.21 mmol), xileno (3 mL), 25 h, 130°C.

Adicionalmente, se estudió la reciclabilidad del material híbrido bifuncional en la reacción consecutiva de oxidación-acetalización, manteniéndose activo el catalizador en los dos pasos de reacción durante cuatro usos consecutivos en el mismo tiempo de reacción, recuperándose el sólido por filtración, siendo lavado con metanol y secado entre cada ciclo catalítico (Figura 4.66). En la Figura 4.67 se muestran los difractogramas del catalizador híbrido después de cada uso, observándose prácticamente las mismas bandas de difracción, solo apreciándose un ligero descenso de la cristalinidad y, por lo tanto, manteniendo su estructura laminar durante todo los procesos reactivos.





**Figura 4.66.** Rendimientos obtenidos durante cuatro ciclos consecutivos en la reacción de oxidación-acetalización, empleando un 3 mol% Pd del catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd. El tiempo necesario para todos los ciclos es de 21h.



**Figura 4.67.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.

En conclusión, se ha sintetizado un nuevo material híbrido bifuncional que presenta una elevada actividad catalítica en la reacción consecutiva de oxidación-acetalización, pudiéndose realizar durante cuatro usos consecutivos, confirmando su elevada capacidad para ser empleado como un efectivo catalizador sólido bifuncional.

## 4.5 Conclusiones

- Se han utilizado de manera satisfactoria espaciadores orgánicos monodentados, los cuales presentan en posición *para* del anillo aromático diferentes grupos funcionales en su composición. Específicamente, se han introducido dos grupos electrón atrayentes ( $-\text{NO}_2$  y  $\text{Br}$ ) y dos dadores de electrones ( $-\text{C}_2\text{H}_5$  y  $-\text{NH}_2$ ).
- Se han preparado nuevos materiales metal-orgánicos, basados en nodos de aluminio, con diferentes niveles de estructuración en función del grupo funcional incorporado, obteniéndose una estructuración 3D cuando se incorporan los sustituyentes atrayentes de electrones y 2D con los dadores de electrones.
- Se ha sintetizado un nuevo material híbrido bifuncional, basado en la introducción de hierro y aluminio como nodos metálicos y con grupos nitro en el espaciador orgánico, obteniéndose el mismo nivel de estructuración que cuando se emplea solamente aluminio como nodo inorgánico.
- Se han producido defectos estructurales (CUS) en la unidad inorgánica del material híbrido, gracias al empleo de espaciadores orgánicos monodentados y la generación de unidades 1D como sub-dominios estructurales.
- Se ha estudiado el efecto de la morfología y del sustituyente incorporado en los materiales sintetizados, a través de la actividad catalítica de los mismos en la cianosililación de benzaldehído que requiere centros ácidos para llevarse a cabo. Se han obtenido los mejores resultados catalíticos con los materiales con estructuración 3D, donde el material con grupos  $-\text{NO}_2$  ha alcanzando los mejores rendimientos.
- Se ha evaluado el efecto de la incorporación de hierro para la formación de un material bifuncional, mostrando este sólido una elevada actividad catalítica para la oxidación del tiofenol y un efecto positivo por la cohabitación de hierro y aluminio en la misma estructura metal-orgánica, al obtener velocidades iniciales 3 veces superiores para la cianosililación de benzaldehído.

- Se ha empleado el espaciador orgánico con grupos tiol en posición *para*, respecto al anillo bencílico, para obtener un material con estructuración laminar, el cual se ha sometido a un proceso de oxidación para generar grupos sulfónicos ácidos en la estructura del material metal-orgánico.
- Se ha evaluado la capacidad catalítica de este material ácido en las reacciones de acetalización, esterificación y apertura del anillo en epóxidos, mostrando muy buenos rendimientos y una excelente actividad en todas ellas.
- Se ha obtenido un material bifuncional a través de la incorporación directa de paladio en forma de nanopartículas estabilizadas por los grupos tiol, durante la síntesis solvotermal, generando con un tratamiento post-síntesis de oxidación grupos sulfónicos que cohabitan con las especies metálicas.
- Se ha analizado la actividad catalítica de este material bifuncional en la reacción consecutiva de oxidación-acetalización llevada a cabo en dos pasos en un solo reactor, y en presencia de un único catalizador heterogéneo que contiene todos los centros activos necesarios para llevar a cabo ambas etapas de la reacción. Los resultados para la formación de acetales a partir de alcoholes, con la producción de aldehídos como intermedios de reacción, mostraron elevadas conversiones durante cuatro ciclos consecutivos de reacción.

## 4.6 Referencias

- [1] S. Biswas, T. Ahnfeldt and N. Stock, *Inorganic Chemistry* **2011**, 50, 9518-9526.
- [2] A. Buragohain, P. Van Der Voort and S. Biswas, *Microporous and Mesoporous Materials* **2015**, 215, 91-97.
- [3] Y.-B. Zhang, H. Furukawa, N. Ko, W. Nie, H. J. Park, S. Okajima, K. E. Cordova, H. Deng, J. Kim and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137, 2641-2650.
- [4] F. Vermoortele, M. Vandichel, B. V. d. Voorde, R. Ameloot, M. Waroquier, V. V. Speybroeck and D. E. D. Vos, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51, 4887-4890.
- [5] a) A. Santiago-Portillo, S. Navalón, P. Concepción, M. Álvaro and H. García, *ChemCatChem* **2017**, 9, 2506-2511; b) A. Santiago-Portillo, J. F. Blandez, S. Navalon, M. Alvaro and H. Garcia, *Catalysis Science & Technology* **2017**, 7, 1351-1362.
- [6] V. G. Ponomareva, K. A. Kovalenko, A. P. Chupakhin, D. N. Dybtsev, E. S. Shutova and V. P. Fedin, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 15640-15643.
- [7] H. Wan, C. Chen, Z. Wu, Y. Que, Y. Feng, W. Wang, L. Wang, G. Guan and X. Liu, *ChemCatChem* **2015**, 7, 441-449.
- [8] a) U. Ravon, M. Savonnet, S. Aguado, M. E. Domine, E. Janneau and D. Farrusseng, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, 129, 319-329; b) U. Ravon, G. Chaplais, C. Chizallet, B. Seyyedi, F. Bonino, S. Bordiga, N. Bats and D. Farrusseng, *ChemCatChem* **2010**, 2, 1235-1238.
- [9] J. B. DeCoste, T. J. Demasky, M. J. Katz, O. K. Farha and J. T. Hupp, *New Journal of Chemistry* **2015**, 39, 2396-2399.
- [10] J. Jiang, F. Gándara, Y.-B. Zhang, K. Na, O. M. Yaghi and W. G. Klemperer, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 12844-12847.
- [11] S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y.-Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer and P. Van Der Voort, *Dalton Transactions* **2013**, 42, 4730-4737.
- [12] M. Lin Foo, S. Horike, T. Fukushima, Y. Hijikata, Y. Kubota, M. Takata and S. Kitagawa, *Dalton Transactions* **2012**, 41, 13791-13794.
- [13] G. Akiyama, R. Matsuda, H. Sato, M. Takata and S. Kitagawa, *Advanced Materials* **2011**, 23, 3294-3297.
- [14] Y. X. Zhou, Y. Z. Chen, Y. Hu, G. Huang, S. H. Yu and H. L. Jiang, *Chemistry – A European Journal* **2014**, 20, 14976-14980.
- [15] M. B. Lalonde, R. B. Getman, J. Y. Lee, J. M. Roberts, A. A. Sarjeant, K. A. Scheidt, P. A. Georgiev, J. P. Embs, J. Eckert, O. K. Farha, R. Q. Snurr and J. T. Hupp, *CrystEngComm* **2013**, 15, 9408-9414.
- [16] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, E. Elkaim and N. Stock, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 9852-9862.

- [17] D. Britt, C. Lee, F. J. Uribe-Romo, H. Furukawa and O. M. Yaghi, *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 6387-6389.
- [18] K. K. Tanabe and S. M. Cohen, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 7424-7427.
- [19] A. D. Burrows, C. G. Frost, M. F. Mahon and C. Richardson, *Chemical Communications* **2009**, 4218-4220.
- [20] W. J. Phang, H. Jo, W. R. Lee, J. H. Song, K. Yoo, B. Kim and C. S. Hong, *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, 54, 5142-5146.
- [21] M. G. Goesten, J. Juan-Alcañiz, E. V. Ramos-Fernandez, K. B. Sai Sankar Gupta, E. Stavitski, H. van Bekkum, J. Gascon and F. Kapteijn, *Journal of Catalysis* **2011**, 281, 177-187.
- [22] Q. X. a. H.-L. J. Q. Yang, *Chemical Society Reviews* **2017**, 46, 4774-4808.
- [23] a) L. Hongli, C. Lina, B. Cuihua, C. Liyu, L. Rafael and L. Yingwei, *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, 55, 5019-5023; b) L. W. a. J. Z. F. Ke, *Nanoscale* **2015**, 7, 8321-8325.
- [24] H. Liangcan, L. Yong, L. Jingzhu, X. Yansong, Z. Jianzhong, L. Yaling and T. Zhiyong, *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52, 3741-3745.
- [25] a) H. Yuanbiao, L. Zujin and C. Rong, *Chemistry – A European Journal* **2011**, 17, 12706-12712; b) H. Khajavi, H. A. Stil, H. P. C. E. Kuipers, J. Gascon and F. Kapteijn, *ACS Catalysis* **2013**, 3, 2617-2626.
- [26] A. H. M. Sabo, H. Fröde, E. Klemm and S. Kaskel, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17, 3827-3832.
- [27] A. Aijaz, A. Karkamkar, Y. J. Choi, N. Tsumori, E. Rönnebro, T. Autrey, H. Shioyama and Q. Xu, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 13926-13929.
- [28] H. Stephan, S. Marie-Katrin, S. Rochus, K. Lamma, M. Martin, T. Arno, F. R. W. and F. R. A., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44, 6237-6241.
- [29] a) I. Syôzi, *Progress of Theoretical Physics* **1951**, 6, 306-308; b) C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, N. Audebrand and M. Latroche, *Inorganic Chemistry* **2008**, 47, 11892-11901.
- [30] J. Frunzke, T. Hansen, A. Harrison, J. S. Lord, G. S. Oakley, D. Visser and A. S. Wills, *Journal of Materials Chemistry* **2001**, 11, 179-185.
- [31] J. J. Delpuech, M. R. Khaddar, A. A. Peguy and P. R. Rubini, *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 3373-3379.
- [32] a) L. Alaerts, E. Séguin, H. Poelman, F. Thibault-Starzyk, P. A. Jacobs and D. E. D. Vos, *Chemistry – A European Journal* **2006**, 12, 7353-7363; b) N. B. Pathan, A. M. Rahatgaonkar and M. S. Chorghade, *Catalysis Communications* **2011**, 12, 1170-1176.
- [33] a) R. J. H. Gregory, *Chemical Reviews* **1999**, 99, 3649-3682; b) J. M. Brunel and I. P. Holmes, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, 43, 2752-2778;

- c) M. A. Lacour, N. J. Rahier and M. Taillefer, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 12276-12279.
- [34] a) T. Yang, A. Bartoszewicz, J. Ju, J. Sun, Z. Liu, X. Zou, Y. Wang, G. Li, F. Liao, B. Martín-Matute and J. Lin, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 12555-12558; b) Y. Ogasawara, S. Uchida, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 4343-4349.
- [35] a) K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 81-88; b) X. Cui, M.-C. Xu, L.-J. Zhang, R.-X. Yao and X.-M. Zhang, *Dalton Transactions* **2015**, *44*, 12711-12716; c) K. Mo, Y. Yang and Y. Cui, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 1746-1749; d) G. E. Gomez, A. M. Kaczmarek, R. V. Deun, E. V. Brusau, G. E. Narda, D. Vega, M. Iglesias, E. Gutierrez-Puebla and M. Á. Monge, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, *2016*, 1577-1588; e) S. Telalović and U. Hanefeld, *Catalysis Communications* **2011**, *12*, 493-496; f) K. Iwanami, J.-C. Choi, B. Lu, T. Sakakura and H. Yasuda, *Chemical Communications* **2008**, 1002-1004; g) Z. Zhang, J. Chen, Z. Bao, G. Chang, H. Xing and Q. Ren, *RSC Advances* **2015**, *5*, 79355-79360; h) P. García-García, M. Müller and A. Corma, *Chemical Science* **2014**, *5*, 2979-3007.
- [36] J. M. DeSimone, *Science* **2002**, *297*, 799-803.
- [37] a) A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 6476-6478; b) A. Rapeyko, M. J. Climent, A. Corma, P. Concepción and S. Iborra, *ChemSusChem* **2015**, *8*, 3270-3282; c) A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, P. Horcajada, E. Gibson, M. Vishnuvarthan, A. Vimont, J.-M. Grenèche, C. Serre, M. Daturi and H. Garcia, *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 2060-2065.
- [38] a) A. Saxena, A. Kumar and S. Mozumdar, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, *269*, 35-40; b) M. Oba, K. Tanaka, K. Nishiyama and W. Ando, *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76*, 4173-4177.
- [39] a) M. W. E., B. W. C., C. D. C. and G. D. R., *Surface and Interface Analysis* **1988**, *11*, 317-326; b) M. C. Militello and S. J. Simko, *Surface Science Spectra* **1994**, *3*, 395-401; c) X. C. L. Chen, G. Liu, C. Bai and Y. Li, *Journal of Materials Chemistry* **2015**, *3*, 15259-15264.
- [40] Y. Jin, J. Shi, F. Zhang, Y. Zhong and W. Zhu, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *383-384*, 167-171.
- [41] K. L. G-B. Wang, K. Hendrickx, J. Wieme, H. Depauw, Y-Y Liu, V. Van Speybroeck and P. Van Der Voort, *Dalton Transactions* **2017**, *46*, 14356-14364.
- [42] a) M. A. Avery, *Journal of Medicinal Chemistry* **1999**, *42*, 5285-5285; b) T.-J. Lu, J.-F. Yang and L.-J. Sheu, *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 2931-2934; c) M. N. Timofeeva, V. N. Panchenko, J. W. Jun, Z. Hasan, M. M. Matrosova and S. H. Jung, *Applied Catalysis A: General* **2014**, *471*, 91-97; d) G. Sartori, R. Ballini, F. Bigi, G. Bosica, R. Maggi and P. Righi, *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 199-250.

- [43] a) M. J. Ashton, C. Lawrence, J.-A. Karlsson, K. A. J. Stuttle, C. G. Newton, B. Y. J. Vacher, S. Webber and M. J. Withnall, *Journal of Medicinal Chemistry* **1996**, 39, 4888-4896; b) H. Surburg and J. Panten in *Individual Fragrance and Flavor Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**, pp. 7-175.
- [44] A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2010**, 352, 3022-3030.
- [45] a) M. J. Climent, A. Velty and A. Corma, *Green Chemistry* **2002**, 4, 565-569; b) K. Bruns, J. Conrad and A. Steigel, *Tetrahedron* **1979**, 35, 2523-2530.
- [46] a) A. Corma, M. J. Climent, H. Carcía and J. Primo, *Applied Catalysis* **1990**, 59, 333-340; b) V. R. Ruiz, A. Velty, L. L. Santos, A. Leyva-Pérez, M. J. Sabater, S. Iborra and A. Corma, *Journal of Catalysis* **2010**, 271, 351-357; c) T. Kawabata, T. Mizugaki, K. Ebitani and K. Kaneda, *Tetrahedron Letters* **2001**, 42, 8329-8332.
- [47] a) T. B. Adams, S. M. Cohen, J. Doull, V. J. Feron, J. I. Goodman, L. J. Marnett, I. C. Munro, P. S. Portoghese, R. L. Smith, W. J. Waddell and B. M. Wagner, *Food and Chemical Toxicology* **2005**, 43, 1207-1240; b) *WHO Food Additives Series* **2009**, 60.
- [48] N. C. Deno, *Journal of Chemical Education* **1971**, 48, A218.
- [49] a) Y. Zang, J. Shi, F. Zhang, Y. Zhong and W. Zhu, *Catalysis Science & Technology* **2013**, 3, 2044-2049; b) J. Gimenez, J. Costa and S. Cervera, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1987**, 26, 198-202; c) T. J. Schildhauer, I. Hoek, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, *Applied Catalysis A: General* **2009**, 358, 141-145; d) A. Alsalmé, E. F. Kozhevnikova and I. V. Kozhevnikov, *Applied Catalysis A: General* **2008**, 349, 170-176; e) B. R. Jermy and A. Pandurangan, *Applied Catalysis A: General* **2005**, 288, 25-33.
- [50] G. D. Yadav and M. B. Thathagar, *Reactive and Functional Polymers* **2002**, 52, 99-110.
- [51] a) *Sixty-ninth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* **2009**, 952; b) *Forty-ninth meeting of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)* **1998**, 40; c) *Forty-sixth report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives* **1997**, 868.
- [52] a) R. S. Coleman, *Journal of Medicinal Chemistry* **1996**, 39, 1010-1010; b) I. Vilotijevic and T. F. Jamison, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, 48, 5250-5281; c) J. Gorzynski Smith, *Synthesis* **1984**, 1984, 629-656.
- [53] a) Y.-H. Liu, Q.-S. Liu and Z.-H. Zhang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 296, 42-46; b) M. Guidotti, R. Psaro, N. Ravasio, M. Sgobba, F. Carniato, C. Bisio, G. Gatti and L. Marchese, *Green Chemistry* **2009**, 11, 1173-1178; c) O. Makoto, K. Motomitsu and I. Yusuke, *Chemistry Letters* **1985**, 14, 779-782; d) A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, *Chemistry – A European Journal* **2010**, 16, 8530-8536.
- [54] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra and M. J. Sabater, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 870-891.

- [55] a) A. C. Bueno, J. A. Gonçalves and E. V. Gusevskaya, *Applied Catalysis A: General* **2007**, 329, 1-6; b) M. I. Vohra, D.-J. Li, Z.-G. Gu and J. Zhang, *Nanoscale* **2017**, 9, 7734-7738; c) X. Li, Z. Guo, C. Xiao, T. W. Goh, D. Tesfagaber and W. Huang, *ACS Catalysis* **2014**, 4, 3490-3497.
- [56] L. Chen, H. Chenm, R. Luque and Y. Li, *Chemica Science* **2014**, 5, 3708-3714.
- [57] S. W. G. Chen, H. Liu, H. Jiang and Y. Li, *Green Chemistry* **2013**, 15, 230-235.
- [58] G.-J. Chen, J.-S. Wang, F.-Z. Jin, M.-Y. Liu, C.-W. Zhao, Y.-A. Li and Y.-B. Dong, *Inorganic Chemistry* **2016**, 55, 3058-3064.



# *Capítulo 5*

*Materiales Híbridos Metal-Orgánicos  
Estructurados a partir de Unidades 1D  
basadas en Nodos Estructurales de Zr,  
Ni, Cu o Lantánidos*

---

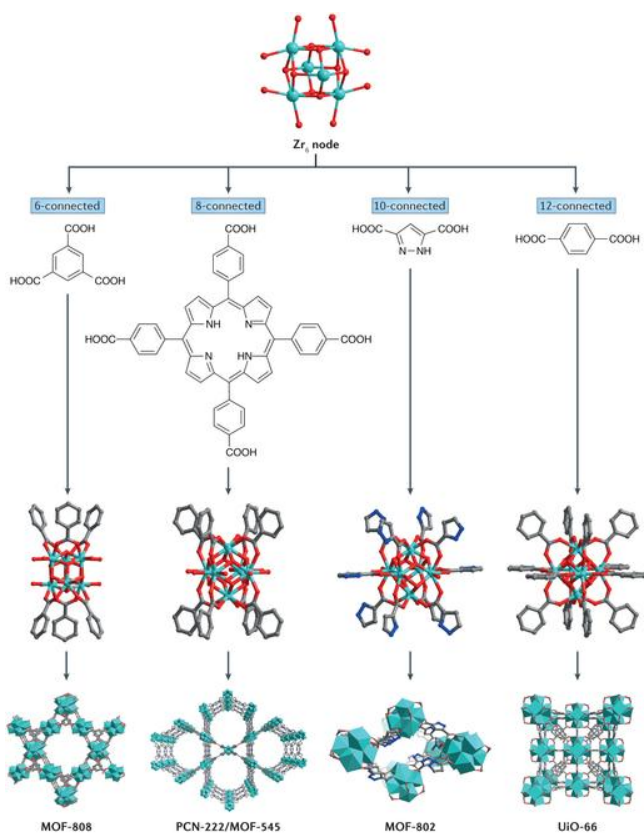


## 5.1 Introducción

Los materiales metal-orgánicos tipo MOFs son de enorme interés debido a su elevada versatilidad que permite construir estructuras a través de procesos de auto-ensamblaje, pudiéndose diseñar nuevos materiales a través de la combinación adecuada de unidades inorgánicas y espaciadores orgánicos. Debido a la posibilidad de usar un gran número de unidades inorgánicas y orgánicas, es posible encontrar en la bibliografía una gran variedad de materiales metal-orgánicos descritos, presentando características específicas. En concreto, durante la presente introducción se detallará la variedad de materiales existentes cuando se emplean nodos inorgánicos de zirconio, níquel, cobre o lantánidos, mostrándose las posibilidades que ofrecen para ser empleados en múltiples aplicaciones.

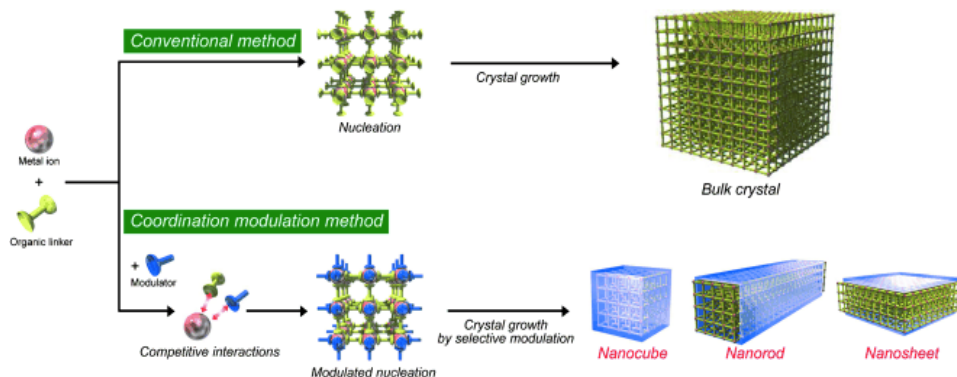
### 5.1.1 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de zirconio

En los últimos años ha ido creciendo el interés en el estudio de los materiales híbridos tipo Zr-MOFs, generándose un elevado número de sólidos basados en este ión metálico (Figura 5.1). Una de las claves para explicar la elevada estabilidad de esta clase de materiales híbridos procede del estado de oxidación que presentan los clústeres metálicos, Zr(IV), junto con la fuerte afinidad que se establece entre este nodo metálico y los átomos de oxígeno del grupo carboxilato, los cuales, de manera general, sirven como punto de coordinación en una gran variedad de Zr-MOFs.<sup>[1]</sup>



**Figura 5.1.** Representación esquemática de una serie Zr-MOFs estructurados a partir de diferentes ligandos orgánicos<sup>[2]</sup>.

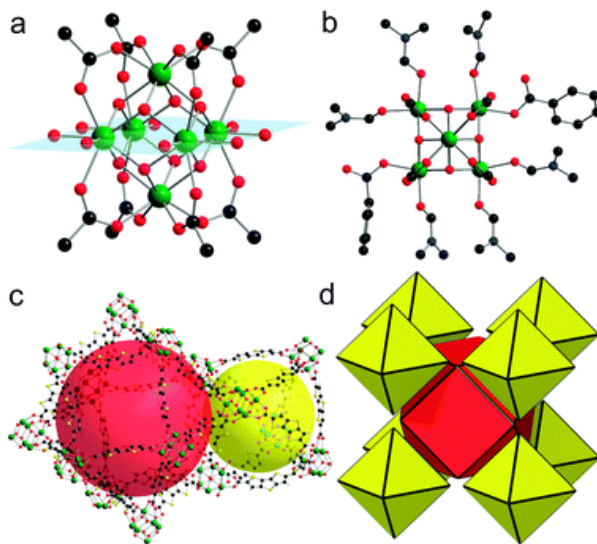
A la hora de detallar la variedad existente en este tipo de materiales híbridos cabe destacar que uno de los principales inconvenientes encontrado en la síntesis de Zr-MOFs, consistió en la obtención de materiales con baja cristalinidad que complicaba su resolución estructural. Por lo tanto, para evitar este problema, se comenzó a emplear una metodología de preparación denominada "*Síntesis Modular*", que consiste principalmente en la introducción de moduladores (generalmente ligandos orgánicos con la misma funcionalidad) con el objeto de entorpecer la coordinación que se establece entre los iones metálicos y los espaciadores orgánicos. La competitividad que surge entre los diferentes ligandos permite modular la velocidad de nucleación y, por lo tanto, el crecimiento de los cristales (Figura 5.2)<sup>[3]</sup>.



**Figura 5.2.** Representación esquemática de la influencia del modulador en la estructura final<sup>[3]</sup>.

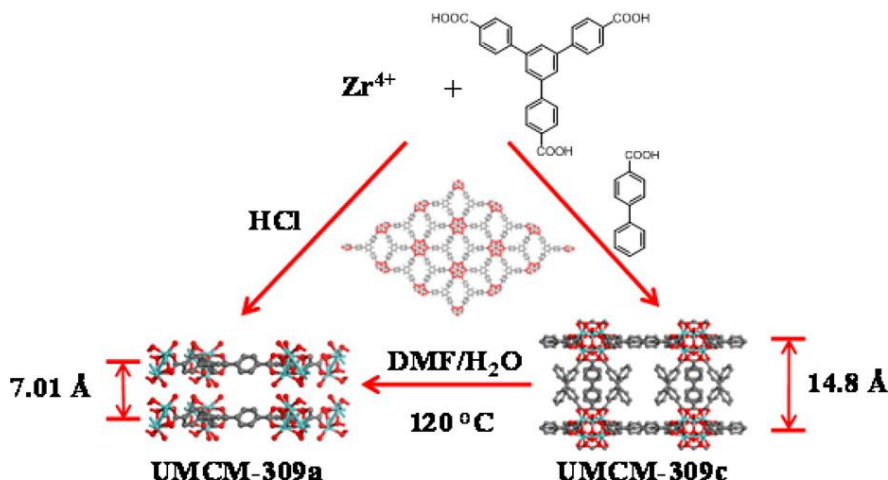
El primer ejemplo donde se aplica este tipo de metodología de síntesis para preparar Zr-MOFs fue mostrado por Schaate y col.<sup>[4]</sup>, en el que se analizó el efecto de varios moduladores, (ácido benzoico, ácido acético y agua), en la formación de Zr-BDC (*Ácido 1,4-BencenoDicarboxílico*) también conocido como UiO-66 (*University of Oslo*), Zr-BDC-NH<sub>2</sub>, Zr-BPDC (*BPDC, Ácido 4,4' BifenilDicarboxílico*, UiO-67) y Zr-TPDC-NH<sub>2</sub> (*TPDC, Ácido 4,4' TerfenilDicarboxílico*, UiO-68-NH<sub>2</sub>). En particular, fue observado que en función de la cantidad de los moduladores empleados durante el proceso solvotermal se puede controlar los tamaños de cristales obtenidos para el MOF UiO-66, jugando el agua un papel fundamental para obtener cristales en el material Zr-BDC-NH<sub>2</sub>.

Siguiendo en esta línea, se sintetizó una nueva estructura Zr-MOFs (*DUT-51, Dresden University of Technology*)<sup>[5]</sup>, basada en el uso de ácido benzoico como agente modulador, generando una estructura con elevado tamaño de poro (Figura 5.3). Además, se obtuvo una serie de nuevos materiales, DUT-67, DUT-68 y DUT-69, cuando se empleó ácido acético como modulador<sup>[6]</sup>.



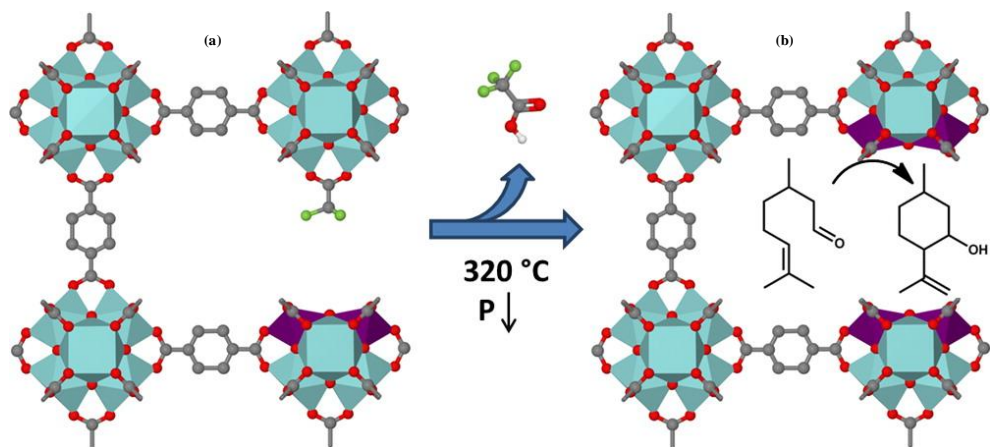
**Figura 5.3.** Estructura del material híbrido DUT-51: (a) Clúster  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_2]^{10+}$ , (b) clúster coordinado con DMF y el ácido benzoico empleado durante el proceso de síntesis, (c) sistema de poros y (d) sistema de clústeres y poros<sup>[5]</sup>.

Profundizando en este sistema, se han obtenido otro tipo de Zr-MOFs (UMCM-309a, *University of Michigan Crystalline Material*) basado en el ácido 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno (BTB) y usando HCl como modulador. Este tipo de material presenta una red estable bi-dimensional (2D) con una morfología laminar. Además, si se emplea el ácido benzoico o el ácido 4-bifenilcarboxílico como agentes moduladores, se obtienen dos nuevos Zr-MOFs laminares, los denominados UMCM-309b y UMCM-309c, respectivamente. La principal diferencia entre ellos radica en la separación entre las láminas, siendo mayor al aumentar la longitud molecular del modulador usado, obteniéndose un espaciado de 14.8 Å para el UMCM-309c, siendo prácticamente la mitad (7.0 Å) para el material original UMCM-309a. Particularmente, se encontró que al eliminar el modulador empleado para la obtención del sólido UMCM-309c se podría llegar a obtener el material original UMCM-309a (Figura 5.4)<sup>[7]</sup>.



**Figura 5.4.** Esquema de la preparación de los Zr-MOFs UMCM-309a y UMCM-309c<sup>[7]</sup>.

Otro de los aspectos importantes a considerar en los materiales Zr-MOFs es la capacidad que poseen para ser modificados, siendo un claro ejemplo de ello la capacidad que presentan los moduladores para poder controlar el número y naturaleza de los defectos en estos tipos de materiales metal-orgánicos. Este fenómeno puede modificar las propiedades del material y, por lo tanto, su capacidad de llevar a cabo diferentes aplicaciones, sobre todo desde el punto de vista catalítico. Por ejemplo, Vermoortele y col. emplearon el ácido trifluoroacético (TFA) como agente modulador y el HCl como agente de cristalización en la síntesis del UiO-66. Este último favorece la incorporación del TFA en el material final. Posteriormente, mediante un tratamiento térmico se consigue la eliminación del TFA incorporado, generando un material tipo UiO-66 que presenta defectos en su red estructural. Gracias a este fenómeno, se consigue mejorar su actividad catalítica al contener un elevado número de centros activos que actúan como ácidos de Lewis (Figura 5.5)<sup>[8]</sup>.

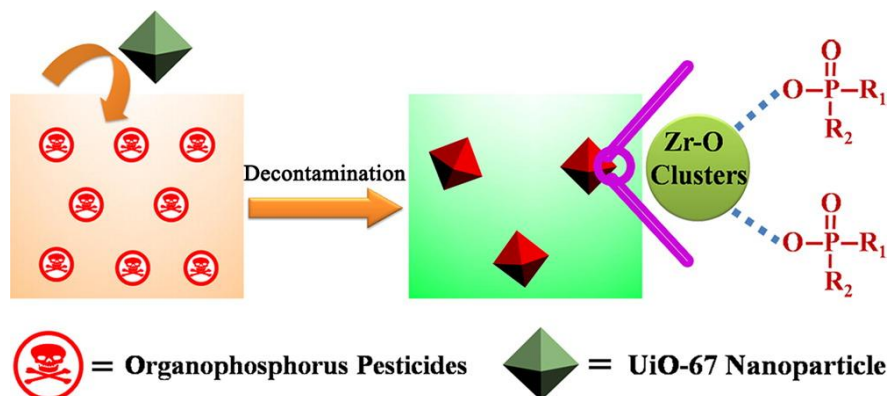


**Figura 5.5.** Representación estructural: (a) UiO-66 sintetizado con TFA y (b) UiO-66 con defectos, mostrando un ejemplo al actuar como catalizador que contiene centros ácidos de Lewis. Las esferas de color rojo representan oxígeno, las verdes flúor y las grises carbono.<sup>[8]</sup>

Teniendo en cuenta la gran versatilidad que presentan los materiales Zr-MOFs debido a su diversidad estructural, elevada área superficial, uniforme y modulable tamaño de poro, elevada estabilidad y a la posibilidad de introducir defectos, estos materiales han sido utilizados con éxito en diferentes aplicaciones tales como catálisis (mencionada anteriormente)<sup>[9]</sup>, adsorción y separación de gases y compuestos orgánicos<sup>[10]</sup>, liberadores de fármacos<sup>[11]</sup>, sensores<sup>[12]</sup>, etc.

El empleo de estos materiales en la adsorción y separación de gases, y compuestos orgánicos es de especial relevancia. Uno de los estudios en la adsorción selectiva de gases fue el llevado a cabo por Wang y col.<sup>[13]</sup> en el que se sintetiza el MOF UiO-67 y dos materiales análogos, estando los ligandos funcionalizados con grupos carbonilos (*BUT-10*, *Beijing University of Technology*) o con grupos sulfónicos (*BUT-11*). En estos casos, ambos sólidos metal-orgánicos presentaron una capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> más de dos veces superior que cuando se empleó el UiO-67. Además, los Zr-MOFs también se han empleado para la eliminación de herbicidas y pesticidas de soluciones acuosas, siendo un ejemplo de ello la eliminación del glifosato (GP) y el glufosinato (GF) con el uso del material UiO-67, fenómeno basado en la abundante presencia de grupos Zr-OH en su estructura que sirven como puntos de anclaje de este tipo de compuestos (Figura 5.6)<sup>[14]</sup>.

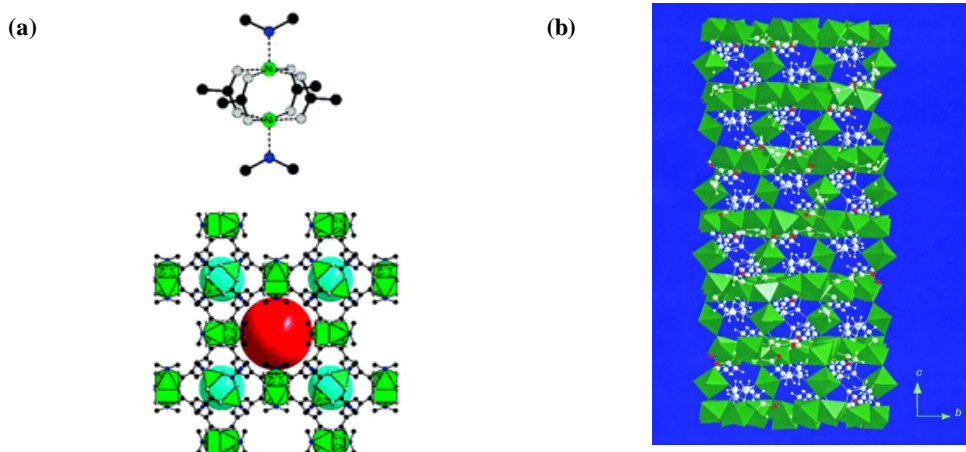




**Figura 5.6.** Esquema de eliminación de pesticidas mediante el empleo del UiO-67<sup>[14]</sup>.

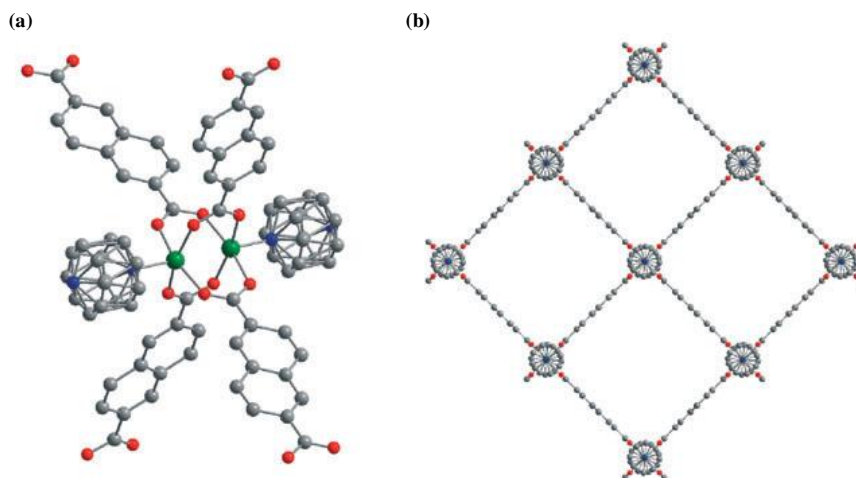
### 5.1.2 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel

Existe un gran número de materiales metal-orgánicos en los que se han empleado unidades inorgánicas de níquel como bloques de construcción inorgánicos. Muchos de ellos se han obtenido, como ocurre de manera general, empleando ligandos orgánicos con grupos carboxílicos como puntos de coordinación. Un ejemplo de este tipo de materiales se obtuvo empleando el ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC) con dimetilamina o dimetilformamida (DMF) como solventes en el proceso de síntesis solvotermal, cuya unidad de estructuración es la conocida como *paddle-wheel*, la cual está constituida por cuatro grupos carboxilatos y dos moléculas de solvente en la posición axial junto con dos átomos de  $\text{Ni}^{2+}$  pentacoordinado, formando una estructura 3D (Figura 5.7a)<sup>[15]</sup>. Además, con el objeto de buscar materiales con mayor diámetro de poro se empleó, siguiendo en la misma línea, el ácido 1,3,5-tris(4-carboxifenil)benceno (BTB) como ligando orgánico, generando una nueva estructura (DUT-9) que exhibía elevada capacidad de adsorción<sup>[16]</sup>. Otro tipo de espaciadores orgánicos empleados, en presencia de sales inorgánicas de níquel, han sido ácidos dicarboxílicos lineales, como por ejemplo el ácido succínico, formando en este caso particular una estructura 3D basada en láminas compuestas por octaedros de  $\text{NiO}_6$ , los cuales se conectan entre sí a través de los vértices (Figura 5.7b), presentando estabilidad hasta 425°C, con la consiguiente eliminación de las moléculas de agua coordinadas, generando vacantes libres en el clúster inorgánico<sup>[17]</sup>.



**Figura 5.7.**(a) Representación de la unidad estructural *paddle-wheel* y la asociación de la misma para formar un cristal de  $\text{Ni}(\text{BTC})^{[15a]}$  y (b) representación de la estructuración del material basado en níquel y ácido succínico basado en láminas de octaedros de níquel. Los octaedros verdes representan  $\text{NiO}_6$ , las esferas negras los átomos de carbono y las rojas los de oxígeno<sup>[17]</sup>.

Además, una de las tendencias seguidas para obtener Ni-MOFs, es el empleo de co-ligandos para generar una estructura final determinada. Un ejemplo de este tipo de metodología viene dada por el empleo del ácido 2,6-naftalendicarboxílico (NDC) y 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO), para formar el MOF denominado DUT-8(Ni)<sup>[18]</sup>, basado en la unidad de construcción *paddle-wheel* que consta de dos clústeres de níquel que se coordinan a cuatro moléculas de NDC formando un sub-dominio estructural 2D, en el que dos moléculas de DABCO se coordinan axialmente a través de los nitrógenos presentes en su composición, generando finalmente una estructura 3D (Figura 5.8). En la misma línea, se obtuvieron materiales laminares pilareados empleando el ácido tereftálico (BDC) y el DABCO<sup>[15a, 19]</sup> como ligandos orgánicos. Demostrando la capacidad de estas unidades inorgánicas de níquel para construir nuevos materiales Ni-MOFs, se han empleado también como ligandos orgánicos diferentes aminoácidos, generándose materiales metal-orgánicos con centros quirales asociados<sup>[20]</sup>.



**Figura 5.8.** Material metal-orgánico DUT-8(Ni): (a) Unidad estructural *paddle-wheel* presente en el material y (b) Vista de la estructura a lo largo del eje *c*. Las esferas verdes representan níquel, rojas oxígeno, azules nitrógeno y grises carbono<sup>[18]</sup>.

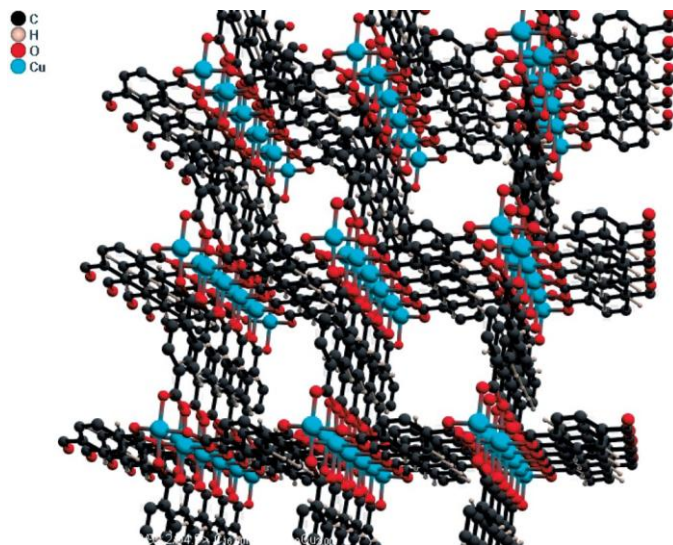
Gracias a la versatilidad que muestran y las propiedades que presentan, se han empleado los materiales tipo Ni-MOFs en diferentes tipos de aplicaciones<sup>[21]</sup>. Una de las más importantes es su uso como catalizadores heterogéneos, utilizándose, por ejemplo, el MOF DUT-8(Ni) para el acoplamiento de alquinos y el MOF-74 como catalizador básico en la condensación de Knoevenagel y en la adición de Michael<sup>[22]</sup>. Además, los sólidos Ni-MOFs presentan la capacidad de adsorber, no solo diferentes gases<sup>[16]</sup> sino también compuestos orgánicos como, por ejemplo, mostraron Shi y col., al ser capaces de eliminar el azul de metileno de una solución acuosa gracias a su capacidad de adsorción<sup>[23]</sup>.

### 5.1.3 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de cobre

Al igual que para el caso anterior, existe una gran variedad de materiales metal-orgánicos basados en nodos metálicos divalentes ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ...). En este apartado nos centraremos en unidades inorgánicas de construcción de cobre. Esta clase de materiales híbridos se pueden obtener mediante el empleo de diferentes tipos de ligandos orgánicos, los cuales pueden presentar en su composición grupos carboxílicos, fosfónicos o grupos nitrados, empleándose uno solo o combinación de varios para obtener la red metal-orgánica final. Todas estas combinaciones llevan a poder generar materiales tipo MOF con estructuras

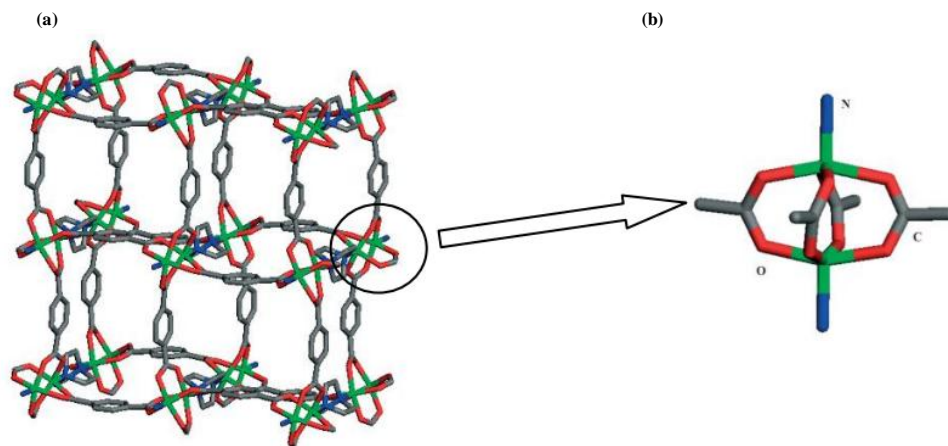
variadas que exhiben distintos diámetros de poro, presentando la posibilidad de incorporar diferentes grupos funcionales en su red.

Se han descrito en la bibliografía múltiples ejemplos donde se emplean ácidos carboxílicos como espaciadores orgánicos en la síntesis de Cu-MOFs. Uno de los más clásicos, el ácido tereftálico, produce un material metal-orgánico cuya unidad estructural está basada en dos átomos de cobre coordinados a cuatro moléculas del ligando orgánico empleado y en el que cada átomo metálico presenta una molécula de DMF coordinada. Las repetidas asociaciones de esta unidad forman finalmente una estructura 2D (Figura 5.9) con elevada área superficial (Cu-(BDC))<sup>[24]</sup>. Por otra parte, uno de los Cu-MOFs más estudiados, sintetizado empleando el ligando orgánico ácido 1,3,5-bencenotricarboxílico (BTC), fue denominado MOF-199, HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*) o Basolite C-300 (*BASF*), el cual presenta una estructura 3D y un sistema de poros de 9 Å x 9 Å y un área superficial BET de 692 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup><sup>[25]</sup>. Debido a su elevada estabilidad y reactividad, se ha estudiado el comportamiento de este material, cuando diferentes defectos estuvieron presentes en su estructura. En este caso, Fischer y col. utilizaron un ligando con un grupo funcional en lugar del tercer grupo carboxílico para generar una vacante en la unidad inorgánica, mejorando sus propiedades físicas, magnéticas y catalíticas, aumentando al mismo tiempo, su porosidad interna<sup>[26]</sup>.



**Figura 5.9.** Vista del material metal-orgánico Cu-(BDC), donde se aprecia el empaquetamiento de sub-dominios laminar<sup>[24]</sup>.

Al igual que para los Ni-MOFs, se han sintetizado diferentes materiales basados en el empleo de co-ligandos como espaciadores orgánicos. Partiendo de esta premisa, se ha obtenido el material Cu(BDC)(BPY) empleando el ácido tereftálico (BDC) y la 4,4'-bipiridina (BPY) como co-ligando, presentando una morfología cúbica<sup>[27]</sup>. De manera similar, el material Cu(BDC)(DABCO) (Figura 5.10) se basa, al igual que el previamente descrito DUT-8(Ni), en la unidad estructural *paddle-wheel* constituida por dos clústeres de cobre coordinados a cuatro moléculas de BDC, formando una lámina 2D (plano XY) y en la que se emplea DABCO como ligando nitrogenado que se coordina axialmente a los nodos de cobre, generando la estructura final 3D, en la que las cavidades porosas del material se encuentran ocupadas por moléculas de DMF y H<sub>2</sub>O que se eliminan a través del proceso de activación a 120°C y vacío<sup>[28]</sup>. Además, siguiendo esta metodología de preparación, Klein y col. sintetizaron el material DUT-8(Cu) basado en los ligandos NDC y DABCO, presentando la misma estructuración que el DUT-8(Ni), el cual tiene la particularidad de permanecer estable y sin ninguna modificación estructural después de su periodo de activación, a diferencia de los restantes materiales DUT-8(Ni, Co o Zn)<sup>[29]</sup>. Siguiendo en esta línea, se prepararon dos nuevos materiales metal-orgánicos donde se emplea un ligando con grupos carboxílicos (BDC) y otro con la presencia de nitrógeno en su composición (piridina o 4-fenilpiridina)<sup>[30]</sup>.



**Figura 5.10.** Material híbrido Cu(BDC)(DABCO): (a) Representación estructural y (b) unidad de construcción *paddle-wheel*. La franja de color verde representa cobre, roja oxígeno, azul nitrógeno y gris carbono<sup>[28]</sup>.

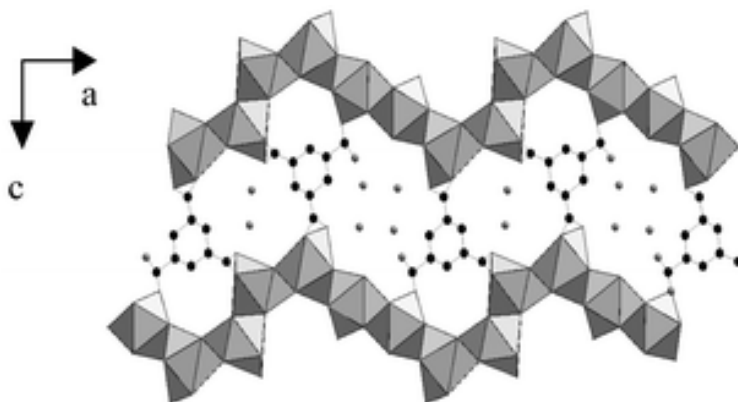
Tomando como referencia las posibilidades estructurales que ofrecen este tipo de materiales metal-orgánicos, se ha estudiado su aplicación en múltiples campos<sup>[31]</sup>. Uno de los ejemplos prácticos ha sido usar el MOF-199, anteriormente descrito, para la eliminación de compuestos que presentan azufre, gracias a su capacidad de adsorción de dichos compuestos, produciéndose una interacción reversible con el dimetilsulfuro lo que permite su reciclado, así como una interacción irreversible con el sulfuro de hidrógeno que, en este caso, modificaría su estructura inicial<sup>[32]</sup>. Además, muchos de los estudios han empleado Cu-MOFs como efectivos catalizadores heterogéneos, en los que se ha demostrado su capacidad para actuar como ácidos de Lewis. En esta línea, Nguyen y col.<sup>[33]</sup> sintetizaron el material MOF-199 a través de una ruta de síntesis solvotermal, empleando el material híbrido en la reacción de adición de Michael de bencilamina con acrilato de etilo, mostrando excelentes resultados con conversiones entre un 98-99%. Otro ejemplo representativo para demostrar la capacidad de dichos materiales, consistió en emplear el Cu-MOF-74 o Cu-(dobdc) (*dobdc*, *Ácido 2,5-dihidroxi-tereftálico*) con centros metálicos accesibles y no saturados que le proporcionan una excelente capacidad ácida en la acilación del anisol, obteniéndose rendimientos superiores a los mostrados con otros Cu-MOFs como el HKUST-1, zeolitas microporosas como la HZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*) y materiales mesoporosos como la Al-MCM-41 (*Mobil composition of matter No 41*)<sup>[34]</sup>.

#### 5.1.4 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de lantánidos

En las dos últimas décadas ha crecido sustancialmente el interés en los materiales estructurados que contienen nodos o clústeres de lantánidos debido a su uso en diferentes aplicaciones tales como catálisis<sup>[35]</sup>, aplicaciones biomédicas<sup>[36]</sup> y fotoluminiscentes<sup>[37]</sup>. Consecuentemente, se han ido desarrollando materiales basados en estos nodos metálicos, ya que los Ln-MOFs pueden presentar una elevada estabilidad junto con las posibilidades que ofrecen este tipo de iones, desde un punto de vista aplicativo.

Para sintetizar esta clase de materiales, es importante emplear los ligandos orgánicos adecuados, siendo los ácidos carboxílicos los más empleados debido a la elevada afinidad que presentan estos iones metálicos hacia los grupos oxigenados. Uno de los ejemplos estudiados en la bibliografía se basa en el empleo de nitrato de

terbio con el ácido tereftálico (BDC), generando el material metal-orgánico  $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ , el cual a través de un tratamiento térmico libera las moléculas de agua coordinadas, formando el material  $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3$  basado en canales 1D. Este MOF es estable y mantiene su estructura hasta los  $450^\circ\text{C}$ , permitiendo sus centros metálicos libres la adsorción de amoníaco que favorecen la formación del material  $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3 \cdot (\text{NH}_3)_4$  [38]. Otro de los ligandos más empleados es el ácido benceno 1,3,5-tricarboxílico (BTC), el cual forma el denominado MIL-63 (*Materials Institute Lavoisier*) constituido por láminas 2D formadas por una red inorgánica de europio que se coordina a través del ligando BTC y de moléculas de agua para formar la red 3D finalmente obtenida (Figura 5.11) [39]. Es posible obtener con este último ligando, así como con mezclas de diferentes nodos metálicos (itrio y europio) el material llamado MIL-78, el cual presenta una estructura 3D con una elevada estabilidad [40]. Además, un ejemplo particular ha sido la obtención de unidades 1D  $\text{Ln-COO}^-$  que se ensamblan para obtener estructuras 3D, en los que cada centro metálico está coordinado a seis átomos de oxígeno de los grupos carboxílicos y a dos átomos de oxígeno que provienen de moléculas de agua y DMSO (Dimetilsulfóxido) utilizados en el proceso de síntesis, generando un material con excelentes propiedades luminiscentes [41].

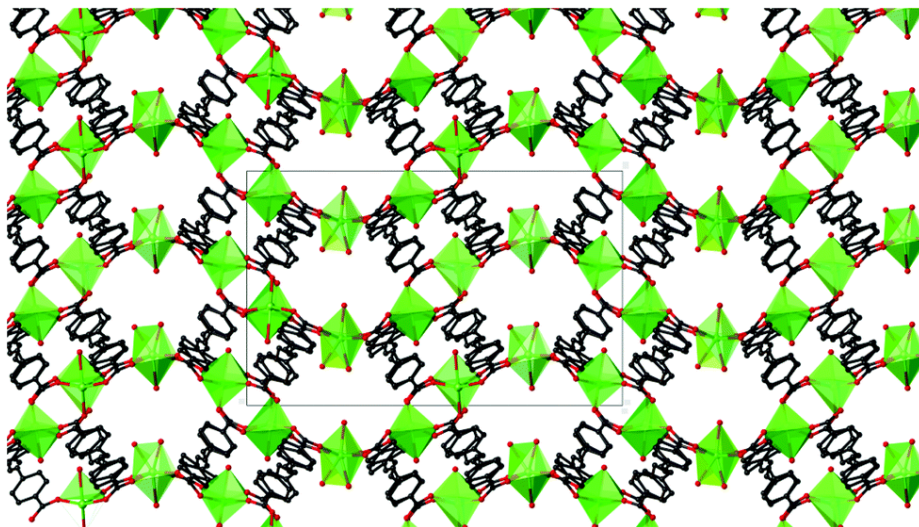


**Figura 5.11.** Representación de la estructura del material MIL-63. Los átomos de carbono están representando en negro y los de oxígeno y las moléculas de agua en gris [39].

Debido a la importancia que tiene la porosidad en los MOFs, se ha estudiado la posibilidad de emplear compuestos orgánicos específicos más voluminosos como ligandos con el objeto de poder incrementar su accesibilidad.



Existen varios ejemplos de este tipo de materiales híbridos tipo MOFs, en los que se emplean unidades inorgánicas de terbio o erbio (Figura 5.12), consiguiéndose en el primer caso poros de 2.4 nm y una elevada adsorción de  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ <sup>[42]</sup>. Además, esta clase de sólidos híbridos han sido estudiados como catalizadores heterogéneos, en los que se ha explorado con éxito sus propiedades como ácidos de Lewis en la cianosililación de aldehídos o cetonas<sup>[43]</sup> y en la acetalización de benzaldehído o como catalizador redox en la oxidación del linalool<sup>[44]</sup>.



**Figura 5.12.** Representación estructural del material basado en nodos metálicos de erbio<sup>[42b]</sup>.

Basándonos en el gran número y variedad de estructuras metal-orgánicas obtenidas empleando las diferentes unidades inorgánicas descritas durante la presente introducción, así como la posibilidad de ser utilizados en diferentes aplicaciones, se hace de especial relevancia intentar obtener nuevos materiales híbridos basados en estos nodos metálicos, al interaccionar con ligandos monodentados, anteriormente estudiados (Capítulo 3), para la generación de nuevas estructuras metal-orgánicas.



## 5.2 Objetivos

A lo largo de la revisión bibliográfica expuesta durante la introducción, se ha resaltado la posibilidad de obtener una gran variedad de materiales metal-orgánicos con diferentes unidades inorgánicas de construcción, teniendo la capacidad muchos ellos de poder ensamblarse con diferentes espaciadores o ligandos orgánicos y, en múltiples casos, mezclas de ellos para obtener una red metal-orgánica específica. Además, basándonos en los resultados obtenidos previamente en los Capítulos 3 y 4, donde se obtuvieron diferentes estructuras orgánicas-inorgánicas al emplear espaciadores orgánicos monodentados específicos, los cuales estaban basados en nodos metálicos de aluminio, se decidió intentar explorar la capacidad de los mencionados ligandos variando el ión metálico introducido. Por otra parte, se pretende estudiar, según la estructuración finalmente obtenida, la capacidad de adsorción de compuestos orgánicos por parte de los materiales metal-orgánicos sintetizados. Por lo tanto, los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

- Estudio de la capacidad de los espaciadores orgánicos monodentados empleados en el Capítulo 3, en presencia de unidades inorgánicas de construcción diferentes a las basadas en aluminio, para obtener nuevas estructuras metal-orgánicas. Específicamente, se estudiará la posibilidad de formar materiales híbridos que contengan en su red nodos metálicos de zirconio, níquel, cobre y lantánidos (europio, neodimio y praseodimio).
- Síntesis, caracterización y optimización en el proceso de preparación solvotermal de nuevos materiales metal-orgánicos basados en diferentes unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, en función del elemento metálico empleado en el proceso de síntesis y del ligando monodentado que interviene.
- Caracterización de la morfología obtenida en cada caso y estudio de las propiedades físico-químicas y texturales en función de la estructuración final de los diferentes materiales metal-orgánicos.

- Estudio de la capacidad de los materiales híbridos sintetizados en la adsorción y liberación controlada de compuestos orgánicos volátiles con diferentes características hidrófobas-hidrófilas, analizando su interacción con las redes orgánicas-inorgánicas.

## 5.3 Experimental

### 5.3.1 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de zirconio

#### 5.3.1.1 Síntesis

Para obtener esta clase de materiales metal-orgánicos se preparó una solución que contenga la fuente inorgánica,  $\text{ZrCl}_4$  (0.35 mmol, Aldrich), y el espaciador orgánico (0.35 mmol) empleado en cada caso, los cuales fueron ácido tereftálico (BDC, Aldrich), ácido 4-etilbenzoico (EB, Aldrich), ácido 4-heptilbenzoico (HB, Aldrich) o ácido 4-dodecilbenzoico (DB, Alfa Aesar). Esta solución se preparó en 4 mL de DMF (Acros Organics), agitándose la mezcla formada a temperatura ambiente hasta obtener una disolución blanquecina homogénea.

La disolución inicial que presenta un pH de  $\sim 2.0$ , se introdujo en un autoclave de acero inoxidable y se sometió a un proceso de síntesis solvotermal a  $125^\circ\text{C}$  durante 24 horas, a presión autógena y bajo condiciones estáticas. Transcurrido este tiempo, el autoclave se enfrió a temperatura ambiente, presentando la disolución obtenida un pH de  $\sim 5.0$ . En este paso, el material preparado con el espaciador orgánico BDC se recupera por filtración empleando DMF, mientras que para los materiales basados en ligandos monodentados se añadió agua destilada a la disolución final obtenida, con la consiguiente aparición de un sólido blanquecino. Posteriormente, para este último caso, se filtró con abundante agua destilada, se recuperó el sólido y se secó a vacío durante toda la noche.

Finalmente, en todos los casos, al sólido obtenido se le realizó un proceso de lavado con metanol a temperatura ambiente durante 24 horas, eliminándose de esta manera el exceso de ligando orgánico y las moléculas de DMF que pudieran haber quedado retenidas en las cavidades del mismo. Por último, el sólido se recupera mediante filtración y se seca a  $100^\circ\text{C}$  o a temperatura ambiente, el material convencional denominado  $\text{UiO66}(\text{Zr})$  o los materiales denominados  $\text{Zr-ITQ}$ , respectivamente.

Particularmente, se preparó también un material bimetálico donde se introdujo aluminio y zirconio en la red metal-orgánica al mismo tiempo. Para ello, se preparó una disolución empleando una cantidad específica de cada precursor

inorgánico: 3.1 mmol ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) -  $x$  ( $\text{ZrCl}_4$ ), cada una disueltas en 7.5 mL de DMF. Por otra parte, se preparó otra disolución con el espaciador orgánico HB en 15 mL del mismo disolvente. Se agitaron todas las soluciones por separado a temperatura ambiente y una vez homogeneizadas se mezclaron. Esta mezcla inicial (pH ~2.0), se introdujo en un autoclave de acero inoxidable realizándose un proceso de síntesis solvotermal a 150°C durante 24 horas, a presión autógena y en estático. La mezcla final se enfrió a temperatura ambiente (pH ~5.5), añadiéndose agua destilada con la consiguiente aparición de un sólido blanquecino que se recuperó por filtración con abundante agua destilada. Finalmente, se sometió a un proceso de lavado y secado en las mismas condiciones que para los materiales anteriormente descritos.

### **5.3.2 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel, cobre y lantánidos**

#### **5.3.2.1 Síntesis**

La síntesis de los diferentes materiales híbridos descritos en este apartado requieren condiciones específicas de síntesis solvotermal, dependiendo de las fuentes orgánicas e inorgánicas empleadas:

- **Materiales DUT-8(Ni), Ni-ITQ-EB, Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB**

Para la preparación del material DUT-8(Ni), usado como material de referencia, se sigue el procedimiento descrito en bibliografía.<sup>[18]</sup> Para ello, se disolvió por separado la fuente inorgánica,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1.4 mmol, Aldrich) y el ligando orgánico dicarboxílico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico (NDC, 1.4 mmol, Aldrich), en 6 y 15 mL de DMF, respectivamente. Además, se preparó una disolución de 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO, 0.70 mmol, Aldrich) en 9 mL de metanol. Una vez obtenida la completa homogeneización de los diferentes reactivos en sus respectivas disoluciones, estas se mezclaron y se sometieron a un proceso de sonicación durante 10 minutos. La mezcla resultante, con un pH de ~5.0, se introdujo en un autoclave de acero inoxidable y se sometió a un proceso de síntesis solvotermal a 125°C durante 48 horas, a presión autógena y bajo condiciones estáticas. Una vez enfriado hasta temperatura ambiente, el sólido presente en la disolución obtenida (pH~8.0) se recuperó mediante filtración y se lavó con DMF para eliminar el ligando orgánico que queda sin reaccionar. Finalmente, la muestra se sometió a un proceso de activación a 125°C durante toda

la noche con el objeto de eliminar las moléculas de DMF ocluidas en los poros del material metal-orgánico.

Para los materiales híbridos basados en los espaciadores orgánicos monodentados (EB, HB y DB), empleados en lugar del ligando bidentado anteriormente mencionado, se usó el mismo procedimiento que para el material DUT-8(Ni). En este caso, la disolución inicial y final presentaron un pH de ~6.5 y 9.0, respectivamente. Particularmente, a la disolución final obtenida se le añadió agua destilada, con la aparición de un sólido de color verde que se recuperó mediante filtración y se secó a vacío durante toda la noche. El sólido obtenido se sometió a un proceso de lavado con agua destilada durante 3 días, secándose posteriormente a temperatura ambiente y vacío durante toda la noche.

- **Materiales Cu-(BDC), Cu-ITQ-EB, Cu-ITQ-HB y Cu-ITQ-DB**

Para sintetizar los materiales metal-orgánicos basados en nodos inorgánicos de cobre se emplea una metodología similar a la descrita por Carson y col.<sup>[24]</sup>, utilizándose cantidades equimolares de la fuente inorgánica ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 4.35 mmol, Aldrich) y de los ligandos orgánicos empleados (BDC, EB, HB o DB, 4.35 mmol), disolviéndose ambas en DMF (87 mL). Esta disolución (pH~3.5) se introdujo en un matraz de vidrio y se sometió a un proceso solvotermal a 100°C, durante 24 horas. Para el caso del material obtenido empleando el ligando BDC, el sólido se recuperó mediante filtración con DMF y se sometió a un proceso de activación a 200°C, obteniéndose el denominado Cu-(BDC). Cuando se emplearon los espaciadores orgánicos monodentados (EB, HB o DB), se obtuvo una disolución turbia de color azul (pH~5.0) a la que se añadió agua destilada, apareciendo un sólido del mismo color, siendo filtrado con abundante agua destilada. Este sólido se secó a temperatura ambiente y vacío durante toda la noche. Finalmente, se realizó un proceso de lavado con agua destilada durante 3 días, secándose en las condiciones anteriormente mencionadas.

- **Materiales Eu/Nd/Pr-ITQ-HB y Eu/Nd/Pr-ITQ-DB**

Los materiales metal-orgánicos basados en unidades de construcción inorgánicas de lantánidos, se obtuvieron a través de la disolución del precursor inorgánico  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  donde Ln es: europio, neodimio o praseodimio, 0.5 mmol, Aldrich) y del ligando orgánico (HB o DB, 0.5 mmol), en 10 mL de DMF a

temperatura ambiente, con un pH aproximado en la solución obtenida de 4.0. Esta disolución se introdujo en un autoclave de acero inoxidable y se sometió a un proceso de síntesis solvotermal a 150°C durante 48 horas, a presión autógena y bajo condiciones estáticas. Después del tiempo de síntesis mencionado, el autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente, presentando la disolución final un pH~7.0. Posteriormente, se añade agua a esta disolución, con la consiguiente aparición de sólido, el cual se filtró y se secó a vacío a temperatura ambiente. Este sólido se dispersó en agua destilada durante 3 días a temperatura ambiente para su lavado, secándose con posterioridad a vacío.

### 5.3.2.2 Liberación controlada de feromonas

Para evaluar la capacidad de los materiales metal-orgánicos aquí sintetizados para retener y liberar de forma controlada la feromona *Aonidiella aurantii* (Maskell), se impregnaron de forma directa, a volumen de poro, 2 gramos de cada material con una cantidad específica de la feromona mencionada. El material impregnado se dividió en partes iguales con el mismo peso y se comprimieron con el uso de una prensa hidráulica ( $5.0 \text{ Tm}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), obteniendo pastillas de 5 mm de espesor.

El procedimiento para determinar la emisión de la feromona incorporada en los materiales metal-orgánicos, consistió en analizar 3 pastillas de cada material por cada punto tomado en la cámara de aireación, extrayéndose con 9 mL de diclorometano (DCM) a temperatura ambiente, de esta forma se determinó la cantidad de feromona residual que queda en el material híbrido. En todos los casos, 0.5 mL de una disolución 0.1 M de 1-dodecanol se adicionó como patrón interno. La solución se centrifugó durante 10 minutos y el líquido sobrenadante fue cuantificado empleando un GC/FID (Clarus 500, Perkin Elmer) y utilizando una columna ZB-5MS (30 m·0.25 mm·0.25  $\mu\text{m}$ ).

## 5.4 Resultados y discusión

### 5.4.1 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de zirconio

#### 5.4.1.1 Síntesis

Inicialmente, se toman como referencia los resultados obtenidos en los Capítulos 3 y 4 de la presente Tesis, en los que se han comprobado la importancia de emplear espaciadores orgánicos monodentados y como pueden influir las condiciones del proceso solvotermal en la estructuración final obtenida en el material metal-orgánico. En estos casos anteriores, las redes estructurales están basadas en cadenas inorgánicas formadas por octaedros de aluminio,  $(\text{AlO}_4(\text{OH})_2)$ , que se coordinan con los diferentes espaciadores orgánicos monodentados, generándose unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas a modo de nanofibras, que se asocian para formar la estructura final. Ahora, en el presente capítulo, se pasa a estudiar un nuevo factor como sería la estructuración a partir de nuevas unidades inorgánicas de construcción basadas en nodos inorgánicos que no sean de aluminio. Este hecho permitirá estudiar la influencia que tienen nodos metálicos de diferente naturaleza presentes en el medio de síntesis solvotermal, sobre la estructuración final obtenida.

En particular, se va a estudiar el efecto que tiene la formación de unidades de construcción inorgánicas de zirconio en el medio de síntesis solvotermal y como éstas pueden ensamblarse con los espaciadores orgánicos monodentados con una cadena alquílica en posición *para* del anillo benzoico, con el objetivo de conseguir una determina estructuración final de la red metal-orgánica.

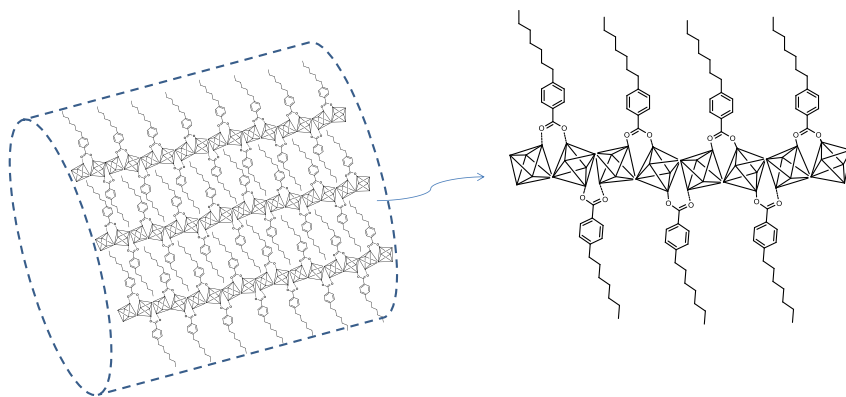
#### 5.4.1.2 Caracterización

##### Difracción de rayos X

Los difractogramas obtenidos a partir de la formación de nodos inorgánicos de zirconio con los tres tipos de espaciadores orgánicos monodentados utilizados (EB, HB o DB), muestran la probable formación de una fase mesoscópica que no tiene ninguna relación estructural con la fase 3D  $\text{UiO66}(\text{Zr})$  obtenida cuando se emplea el ácido tereftálico como ligando durante el proceso de síntesis solvotermal (Figura 5.13). En los difractogramas se aprecia una primera banda (*100*) a bajos ángulos  $2\theta$  situada a una distancia basal de  $19 \text{ \AA}$ ,  $24 \text{ \AA}$  y  $30 \text{ \AA}$  cuando se emplean

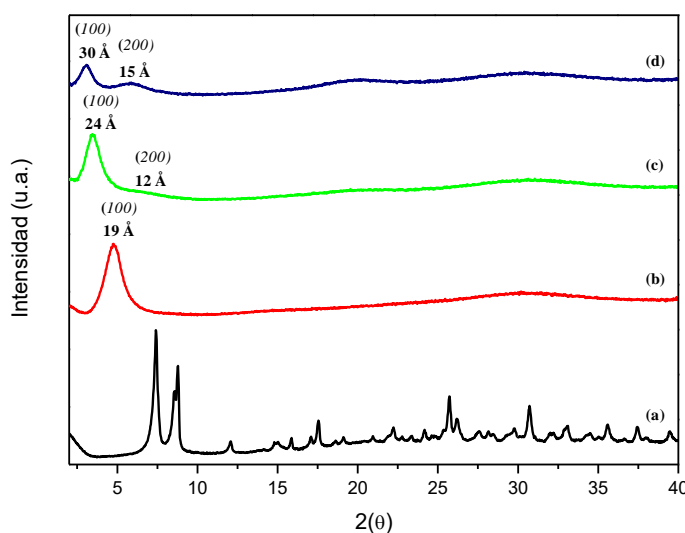
los espaciadores orgánicos EB, HB y DB, respectivamente. Incluso, es posible ver el segundo orden (*200*) para los materiales que poseen las cadenas de siete (HB) y doce (DB) átomos de carbono, teniendo estos probablemente una mayor capacidad para formar materiales más organizados que cuando se emplea una cadena de menor longitud. Basándonos en las bandas de difracción mencionadas y en el tipo de organización obtenida para los materiales mesoscópicos del Capítulo 3, se puede deducir que se tiene el mismo tipo de estructuración, es decir, se trataría de materiales con una organización mesoscópica formados por canales mesoporosos distribuidos de manera poco homogénea. Las paredes de dichos materiales estarían formadas por la asociación de sub-dominios 1D híbridos, cuyas unidades inorgánicas octaédricas estarían ensambladas siguiendo la distribución observada en el Capítulo 3, es decir, los espaciadores monodentados se coordinarían alrededor de las cadenas de nodos inorgánicos, en un número que oscilaría entre 1 y 4 por cada octaedro de Zr (Esquema 5.1). En este tipo de estructuración se aprecia como al aumentar la cadena alifática presente en los espaciadores orgánicos, no solo se obtiene una estructuración más ordenada sino que también se desplaza la banda (*100*) a ángulos  $2\theta$  más bajos, lo cual indicaría la obtención de un poro mesoscópico de mayor tamaño.

Destacar que, en este caso, las unidades inorgánicas que están presentes en el material metal-orgánico están basadas en octaedros de zirconio ( $\text{ZrO}_4(\text{OH})_2$ ), quedando patente que dichos nodos metálicos y el aluminio, empleado en el Capítulo 3, son capaces de presentar la misma organización estructural en los materiales finales obtenidos, utilizando el mismo disolvente de síntesis (DMF).



**Esquema 5.1.** Representación esquemática del material Zr-ITQ-HB.





**Figura 5.13.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos: (a) UiO-66(Zr), (b) Zr-ITQ-EB, (c) Zr-ITQ-HB y (d) Zr-ITQ-DB.

### Análisis elemental y químico

La incorporación de los diferentes espaciadores orgánicos monodentados empleados durante la síntesis solvotermal fue analizada por análisis elemental (C,H,N). En la Tabla 5.1 se muestra el contenido orgánico obtenido para los diferentes materiales metal-orgánicos, incluido el valor obtenido para el material convencional UiO-66(Zr).

**Tabla 5.1.** Análisis elemental y químico de los materiales UiO-66(Zr), Zr-ITQ-EB, Zr-ITQ-HB y Zr-ITQ-DB.

Muestra	Cont.Org. <sup>a</sup>						
	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	CHN <sup>b</sup>	ΔTG <sup>c</sup>	Zr <sup>a</sup>	NºLig/Zr <sup>d</sup>
UiO66(Zr)	30.6	2.2	0.1	32.9	48.3	24.0	1.2
Zr-ITQ-EB	41.7	4.0	1.2	46.9	47.9	26.5	1.3
Zr-ITQ-HB	46.1	5.5	0.1	51.7	59.9	26.7	0.9
Zr-ITQ-DB	53.3	7.0	0.0	60.3	67.8	20.8	1.0

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta la contribución del agua de hidratación. <sup>d</sup> Número de ligandos orgánicos por zirconio.

Para el caso del material obtenido empleando el ácido tereftálico en el proceso de síntesis ( $\text{UiO66}(\text{Zr})$ ), se obtuvo el valor más bajo de contenido en carbono (30.6%). Probablemente debido al menor peso del mencionado ligando orgánico con respecto a los monodentados utilizados para sintetizar los restantes materiales, en particular, cuando se emplea HB y DB. En general, para esta última clase de espaciadores orgánicos se aprecia como al aumentar el número de átomos de carbono de la cadena hidrocarbonada, se incrementa el contenido orgánico incorporado en el material híbrido final debido a su mayor contribución en peso en la composición final de la red estructural formada.

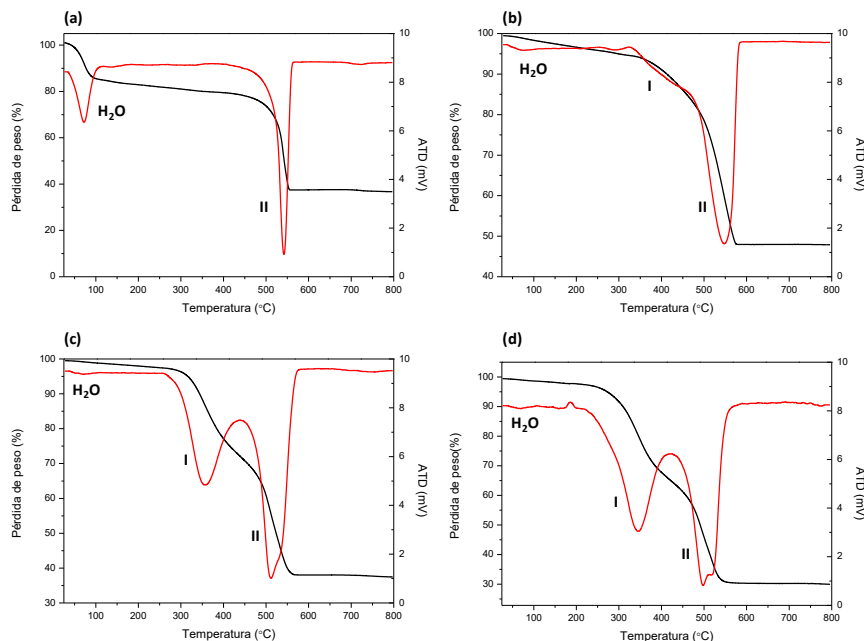
Además, cabe mencionar que el contenido en nitrógeno posee valores cercanos a cero para todos los materiales, obteniéndose valores de ~1% para el material con el espaciador orgánico EB. De esta forma, se confirma como prácticamente se ha conseguido eliminar las moléculas de DMF utilizadas como solvente en el proceso de síntesis solvotermal.

Por último, la Tabla 5.1 también muestra el contenido en zirconio que poseen todas las muestras sintetizadas, presentando la mayoría valores similares en el rango 24-27%. En el caso particular del material  $\text{Zr-ITQ-DB}$ , este valor desciende hasta 20.8% debido, probablemente, a la mayor contribución en peso del espaciador orgánico incorporado, ya que presenta la cadena alifática más larga con un contenido hidrocarbonado más elevado. Es de destacar que el número de moléculas de espaciadores orgánicos (EB, HB, DB) por cada octaedro de zirconio es de alrededor de uno (Tabla 5.1), indicando que, aproximadamente, dos moléculas de espaciadores se coordinarían por cada nodo metálico en las unidades 1D que conforman las estructuras mesoscópicas.

### **Análisis termogravimétrico**

Las curvas termogravimétricas y sus respectivas derivadas del material híbrido  $\text{UiO66}(\text{Zr})$ , así como de los diferentes materiales metal-orgánicos con estructuración mesoscópica se muestran en la Figura 5.14. Para todos los materiales es posible identificar una primera pérdida de peso en el rango de temperaturas 80-150°C, asignada principalmente al agua de hidratación y a las moléculas de DMF ocluidas en las cavidades de los materiales. Además de esta primera pérdida de peso, se identificaron dos pérdidas adicionales en diferentes rangos de temperatura: (I) 250-450°C y (II) 450-600°C. En el caso del material

convencional UiO-66(Zr) es posible identificar solamente la pérdida de peso (II), la cual es asignada a los anillos aromáticos del ácido tereftálico empleado para su síntesis.

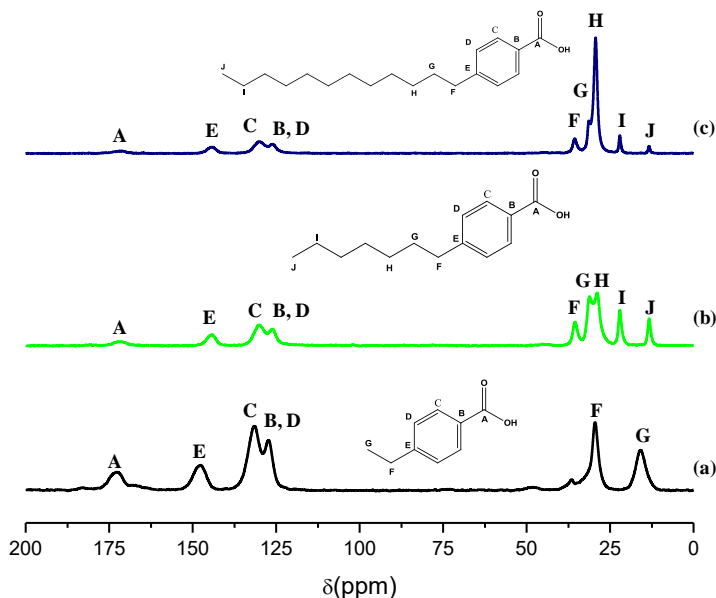


**Figura 5.14.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos: (a) UiO-66(Zr), (b) Zr-ITQ-EB, (c) Zr-ITQ-HB y (d) Zr-ITQ-DB.

Sin embargo, para los materiales metal-orgánicos sintetizados a partir de los ligandos monodentados, es posible observar las dos pérdidas de peso antes comentadas. La pérdida (I) es asignada a las cadenas alifáticas que poseen los espaciadores orgánicos, donde para el material Zr-ITQ-EB es de menor contribución debido a la más reducida longitud de cadena del mismo. Además, se muestra también, en todos los casos, la pérdida (II), proveniente de los fragmentos aromáticos de los ligandos empleados. Además, se aprecia una mayor contribución orgánica a través del análisis termogravimétrico frente al análisis elemental (Tabla 5.1). Este hecho se podría explicar por la presencia de especies octaédricas  $\text{ZrO}_4(\text{OH})_2$  que únicamente se detectan a través del análisis termogravimétrico, asociadas a la eliminación de especies oxigenadas provenientes de los nodos inorgánicos.

## Resonancia Magnética Nuclear

A partir de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear se confirma no solo la presencia sino también la integridad de los fragmentos orgánicos que están presentes en las estructuras metal-orgánicas sintetizadas provenientes de los espaciadores mono-alquil benzoicos.



**Figura 5.15.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos con estructuración mesoscópica basados en unidades inorgánicas de zirconio: (a) Zr-ITQ-EB, (b) Zr-ITQ-HB y (c) Zr-ITQ-DB.

En la Figura 5.15 se muestran los espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales Zr-ITQ-EB, Zr-ITQ-HB y Zr-ITQ-DB. En dicha figura se pueden identificar las bandas asociadas a todos los átomos de carbono de los espaciadores orgánicos monodentados empleados para la estructuración de los mencionados materiales metal-orgánicos. Particularmente, es posible observar la banda característica del átomo de carbono del grupo carboxilato, el cual tiene la función de coordinarse a las unidades inorgánicas metálicas, centrada aproximadamente a 172 ppm. A valores menores, a aproximadamente 145 ppm, se identifica la banda asociada al carbono que une la cadena alifática con el anillo aromático, confirmando la integridad del espaciador orgánico durante el proceso de síntesis.

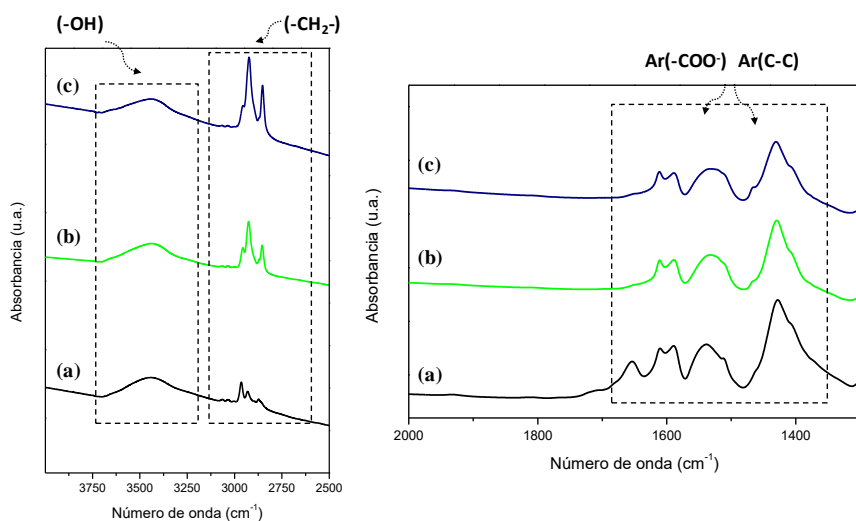
solvotermal. La presencia del fragmento aromático se corrobora por las bandas obtenidas a  $\sim 127$  y  $\sim 132$  ppm debidas a los átomos de carbono de esta unidad bencílica. Por último, se aprecian las bandas asociadas a los átomos de carbono de la cadena alifática de los ligandos orgánicos en el rango 10-40 ppm, quedando plenamente identificada la integridad de la cadena hidrocarbonada.

Otro aspecto que muestran los espectros comentados, radica en la intensidad de las bandas mostradas, ya que al aumentar la longitud de la cadena alquílica, se incrementa la intensidad de las bandas asociadas a estos átomos de carbono lo cual implica una disminución relativa de las señales restantes. Teniendo en cuenta lo anteriormente comentado, se confirma la presencia y la integridad de los espaciadores orgánicos empleados para formar los materiales metal-orgánicos finales basados en octaedros de zirconio.

### Espectroscopía infrarroja

A través de la espectroscopía infrarroja se puede confirmar la presencia y la correcta conformación de los ligandos orgánicos incorporados en la estructura metal-orgánica a través del proceso de síntesis solvotermal. En la Figura 5.16 se muestran los espectros de los materiales aquí sintetizados con estructuración mesoscópica. En todos los casos es posible identificar la banda asignada a los grupos hidroxilos (-OH) proveniente del agua de hidratación presente en la estructura y de las unidades estructurales inorgánicas de zirconio ( $\text{ZrO}_4(\text{OH})_2$ ). Además, se puede identificar en el rango  $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  las bandas correspondientes al carbonilo a través del que se coordinan los espaciadores orgánicos con las unidades inorgánicas. En esta misma zona se observan las bandas debidas a las vibraciones *stretching* asimétricas provenientes de los anillos aromáticos y de los grupos carboxílicos de los ligandos orgánicos. Finalmente, es posible identificar tres bandas a  $\sim 2960$ ,  $2930$  y  $2860\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos  $-\text{CH}_2-$  de las cadenas hidrocarbonadas presentes en la red del material metal-orgánico procedentes de los espaciadores monodentados empleados.

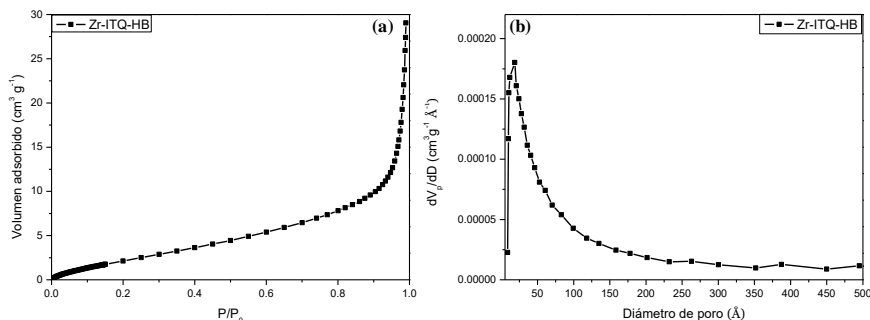
Por lo tanto, teniendo en cuenta los datos obtenidos a través de la espectroscopía infrarroja se confirma la correcta incorporación de los ligandos orgánicos empleados durante el proceso de síntesis, estando en concordancia los resultados con los anteriormente mostrados a través de la espectroscopia de RMN.



**Figura 5.16.** Espectros de infrarrojos de los materiales híbridos con estructuración mesoscópica: (a) Zr-ITQ-EB, (b) Zr-ITQ-HB y (c) Zr-ITQ-DB.

### Propiedades texturales

Para analizar las propiedades texturales que presentan los materiales con estructuración mesoscópica, se decidió realizar la medida de adsorción de argón y usar como referencia el material que está basado en el espaciador orgánico que presenta la longitud intermedia de cadena hidrocarbonada (Zr-ITQ-HB). En la Figura 5.17a se muestra dicha isoterma de adsorción, proporcionando valores bajos de adsorción, asociado este comportamiento principalmente a la escasa cristalinidad y al bajo orden estructural que presentan este tipo de materiales. Otra de las razones de estos valores radica en los problemas que el gas de medida puede encontrar para difundir, debido al elevado contenido orgánico presente y al marcado carácter hidrofóbico del mismo.

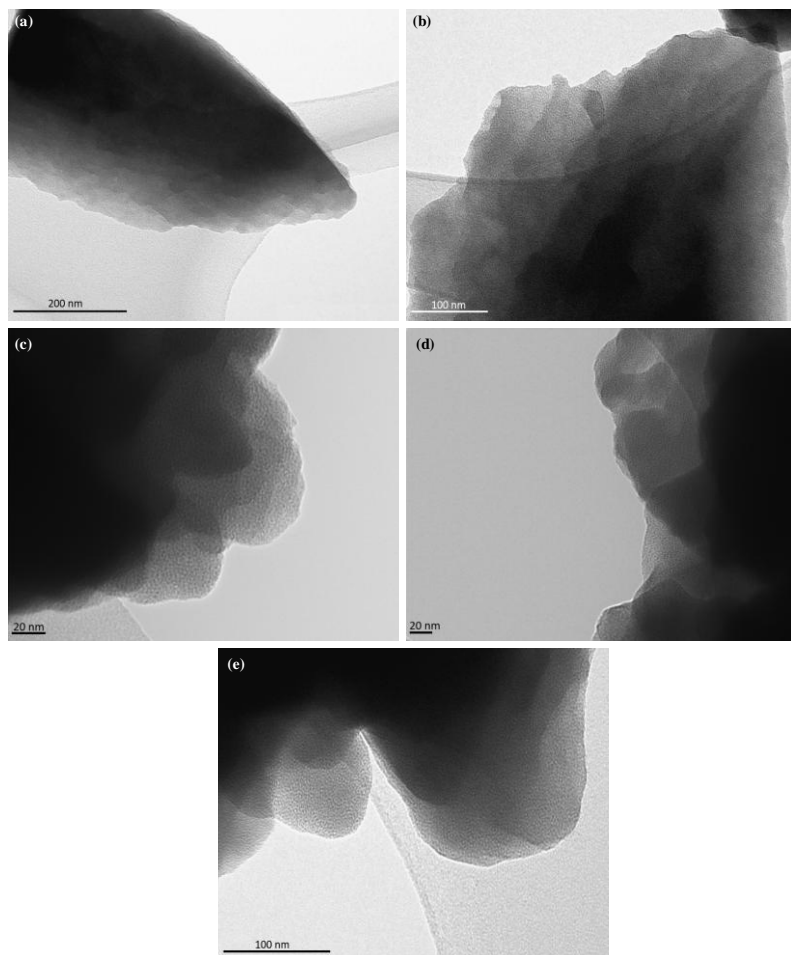


**Figura 5.17.** Propiedades texturales para el material Zr-ITQ-HB: (a) isoterma de adsorción de argón y (b) distribución del tamaño de poro medido a través del método Hörvath-Kawazoe.

En la Figura 5.17b se muestra la distribución en el diámetro de poro que presenta este tipo de material híbrido, oscilando entre 15 y 20 Å asociado a las cavidades en el rango mesoporoso formadas durante el proceso de síntesis solvotermal. Al igual que en el Capítulo 3 se puede calcular los parámetros estructurales tomando en consideración la ecuación  $a=2d_{100}/\sqrt{3}$  empleada para materiales mesoporosos convencionales con simetría hexagonal, calculándose para el material Zr-ITQ-HB, en el que el valor del espaciado ( $d$ ) para la reflexión (100) mostrada por el patrón de difracción en la Figura 5.13 presenta un valor de 24 Å. En este caso, se obtiene un valor de  $a$  de  $\sim 28$  Å que teniendo en cuenta el diámetro de poro medio obtenido a través de la isoterma de adsorción (15-20 Å), se puede determinar un espesor de pared entre 8-13 Å que correspondería a la presencia de entre dos y tres octaedros de zirconio que conformarían las paredes de los materiales mesoscópicos.

### Microscopía electrónica

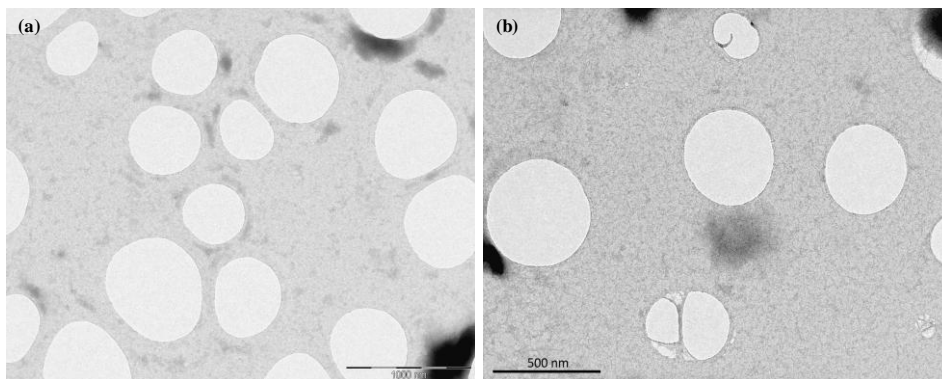
La caracterización morfológica de los materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de zirconio, combinados con espaciadores orgánicos monodentados, se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión (*TEM*, *Transmission Electron Microscopy*). Las imágenes obtenidas para todos ellos se muestran en la Figura 5.18, apreciándose un carácter mesoscópico, en los que las cavidades y poros se encuentran distribuidos de manera desordenada. En el caso particular del material Zr-ITQ-EB se aprecia un cierto nivel de estratificación debido al apilamiento de diferentes capas del material.



**Figura 5.18.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos con estructuración mesoscópica: (a) y (b) Zr-ITQ-EB, (c) y (d) Zr-ITQ-HB y (e) Zr-ITQ-DB.

Además, se estudió el fenómeno de expansión que sufren esta clase de materiales, formando una suspensión estable del material híbrido cuando se combina con un disolvente polar como DCM. En particular, se muestran las imágenes (Figura 5.19) para los materiales que presentan un mayor contenido de la cadena alifática del espaciador orgánico. En concreto, se puede apreciar una dispersión de unidades 1D generadas por la exfoliación de los sub-dominios que presentan este tipo de estructuras, confirmando de esta manera la existencia de estas unidades estructurales que constituyen las redes de estos materiales mesoscópicos.





**Figura 5.19.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos con estructuración mesoscópica exfoliados con DCM: (a) Zr-ITQ-HB y (b) Zr-ITQ-DB.

### Preparación de materiales bimetálicos

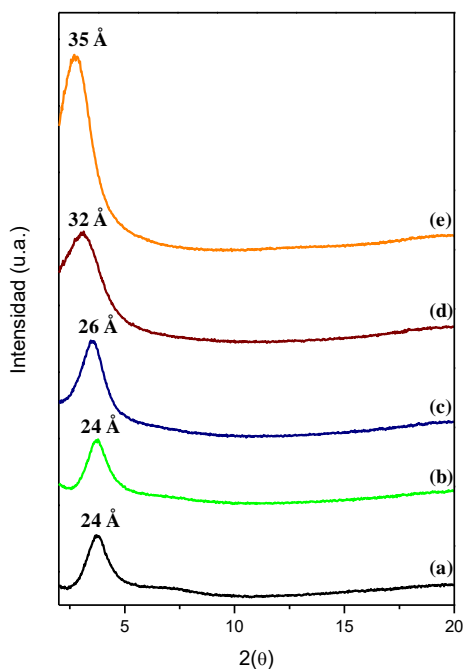
Una vez caracterizados los materiales basados en unidades inorgánicas de zirconio y teniendo en cuenta la similitud entre la estructuración de este tipo de materiales híbridos con aquellos basados en aluminio como nodos inorgánicos (Capítulo 3), ambos sintetizados en DMF como medio de síntesis, se estudió la posibilidad de generar un material que contenga como nodos inorgánicos ambos clústeres metálicos al mismo tiempo, cohabitando en la misma red estructural.

Para ello, basándonos en el procedimiento experimental detallado en el apartado 5.3.1, se sintetizaron una serie de materiales bimetálicos basados en el empleo del espaciador orgánico HB, variando la cantidad de aluminio desde un 0% hasta un 100%, presente en el gel de síntesis. Los difractogramas de rayos X obtenidos, así como la cantidad obtenida de cada clúster metálico en el material final, se muestran en la Figura 5.20 y la Tabla 5.2, respectivamente.

**Tabla 5.2.** Análisis químico de los materiales Zr/Al-ITQ-HB.

<b>Aluminio inicial (mmoles)</b>	<b>Al<sub>Ex</sub>(%)</b>	<b>Zr<sub>Ex</sub>(%)</b>
0	--	26.7
1.5	5.5	16.8
2.3	9.4	11.1
2.8	16.2	5.5
3.1	11.1	--

La cantidad de aluminio y zirconio finalmente introducidas en el material bimetalico aumenta a medida que se incrementa la cantidad inicial del precursor inorgánico de dicho elemento, obteniéndose aproximadamente un 21% de contenido metálico total en el material híbrido final. No obstante, cuando el material se sintetiza solo en presencia de aluminio, la incorporación del metal fue menor (~11%), indicando que los octaedros de zirconio son intrínsecamente más fáciles de ser ensamblados junto con los espaciadores monodentados para formar nuevas redes metal-orgánicas con un alto contenido en nodos metálicos. Es por ello que los rendimientos obtenidos en el proceso de síntesis son menores conforme el contenido de aluminio es mayor.



**Figura 5.20.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos mesoscópicos bimetalíticos: (a) Zr-ITQ-HB (0% Al), (b) Zr/Al-ITQ-HB (50% Al), (c) Zr/Al-ITQ-HB (75% Al), (d) Zr/Al-ITQ-HB (90% Al) y (e) Al-ITQ-HB (100% Al).

Por otro lado, los difractogramas muestran como se obtienen, en todos los casos la banda (*100*) que confirma la formación del mismo tipo de estructuración mesoscópica, desplazándose esta hacia ángulos más bajos a medida que aumentamos el contenido de aluminio en la red metal-orgánica. Particularmente, la posición de la banda (*100*) inicialmente se encuentra situada a 24 Å cuando únicamente tenemos la presencia de zirconio en red, permaneciendo invariable hasta la introducción de un 50% de la fuente inorgánica de aluminio. Sin embargo, al subir la cantidad del precursor de aluminio a valores entre 75 y 90% se aprecia un desplazamiento de dicha banda de difracción hacia ángulos  $2\theta$  más bajos, llegando hasta ángulos  $2\theta$  con una distancia basal de 35 Å cuando solamente es introducido el aluminio como nodo inorgánico en la red metal-orgánica, lo que indicaría la formación de redes mesoscópicas con cavidades más abiertas al tener en su estructura un mayor contenido de nodos o clústeres octaédricos de aluminio.

Basándonos en los resultados obtenidos, se puede concluir que es posible generar materiales bimetálicos de Al y Zr, manteniendo en todo momento la misma estructuración mesoscópica para los materiales finalmente obtenidos, modificándose posiblemente el diámetro de sus cavidades porosas, así como el espesor de sus paredes en función de la cantidad introducida de cada elemento metálico.

#### **5.4.2 Materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel, cobre y lantánidos**

En el apartado anterior se ha estudiado la capacidad que poseen las unidades inorgánicas de zirconio al interactuar con ligandos monodentados, para generar materiales metal-orgánicos basados en unidades unidimensionales. No obstante, estos materiales han presentado una estructuración con escaso orden y baja cristalinidad, con una distribución porosa poco homogénea, lo cual puede ser un inconveniente para su posible aplicación final. Una alternativa para intentar obtener materiales con mejores características estructurales y propiedades texturales, consiste en la utilización de diferentes nodos inorgánicos los cuales puedan generar unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas que se ensamblen entre ellas para formar familias de sólidos metal-orgánicos con nuevas propiedades, más estables y con mayor orden estructural.

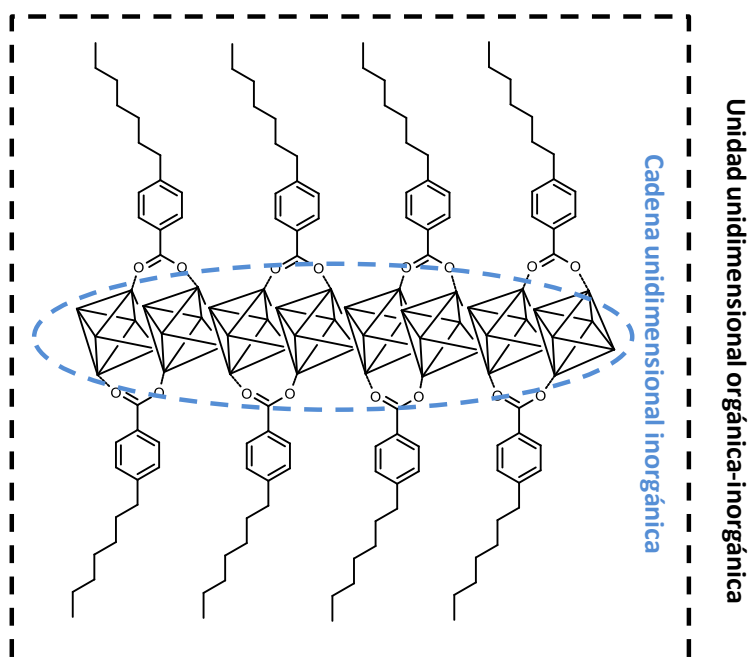
Existen buenos candidatos para poder llevar a cabo estas propuestas, como puede ser el uso de precursores metálicos de níquel, cobre y lantánidos. Estos elementos metálicos han sido ampliamente empleados con éxito para la formación de materiales metal-orgánicos estructurados. Tal y como se ha descrito durante la introducción del presente capítulo, con los mencionados metales se han conseguido materiales con diferentes niveles de estructuración y orden, en función de los espaciadores orgánicos empleados durante el proceso de síntesis y de las condiciones empleadas en el mismo. Por ejemplo, ha sido descrita la posibilidad de obtener materiales 3D y 2D empleando nodos inorgánicos de níquel<sup>[18, 21d]</sup>, materiales laminares basados en unidades inorgánicas de cobre<sup>[24]</sup> e incluso materiales 3D basados en unidades unidimensionales Ln-COO<sup>-[41]</sup>.

Por lo tanto, se pretende sintetizar una serie de materiales metal-orgánicos bien organizados y con una estructuración definida partiendo de los precursores inorgánicos de los metales anteriormente citados y empleando los espaciadores

monodentados orgánicos EB, HB y DB, descritos en el apartado anterior. Finalmente, gracias a su estructuración específica y a su carácter hidrofóbico-hidrofílico, se pretende ver su efectividad en la liberación controlada de compuestos orgánicos no polares, es decir, una de las potenciales aplicaciones de los materiales híbridos y, particularmente, de los sólidos metal-orgánicos que no ha sido tratada hasta ahora en la presente Tesis<sup>[45]</sup>.

### 5.4.2.1 Síntesis

Siguiendo la metodología descrita en el apartado 5.3.2, se sintetizaron una serie de materiales metal-orgánicos, denominados M-ITQ-EB/HB/DB, dependiendo del nodo inorgánico y del espaciador orgánico monodentado empleado. En todos ellos se pretenden generar unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas a modo de nanofibras (Esquema 5.2), que posteriormente se auto-ensamblarán para obtener el material final con un determinado nivel estructural y propiedades físico-químicas específicas.

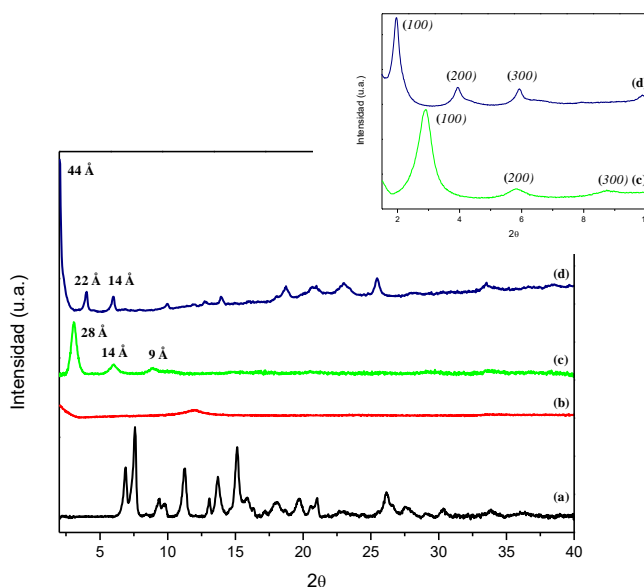


**Esquema 5.2.** Representación estructural de la unidad unidimensional orgánica-inorgánica formada con el espaciador orgánico HB y con unidades octaédricas inorgánicas (Ni-ITQ-HB).

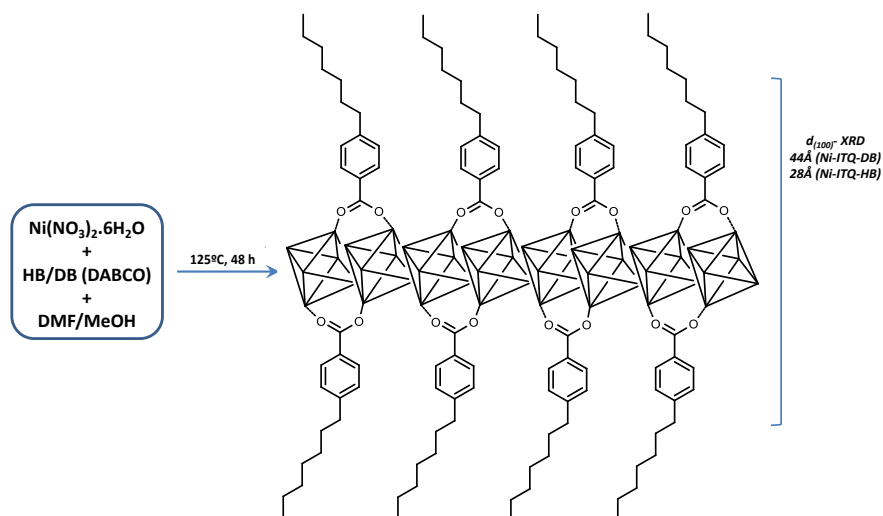
### 5.4.2.2 Caracterización

#### Difracción de rayos X

El nivel de estructuración alcanzado por los diferentes materiales metal-orgánicos se puede analizar a través de los difractogramas de rayos X mostrados en el presente apartado. En el caso donde se introducen nodos de níquel en la red híbrida, se aprecia la obtención de un sólido no organizado cuando se emplea el espaciador orgánico EB con una cadena alquílica más corta, siendo completamente diferente para los casos en los que se utilizan los espaciadores orgánicos HB y DB, con cadenas hidrocarbonadas más largas, ya que es posible identificar la banda de difracción ( $100$ ) característica de materiales con un ordenamiento laminar. En estos casos, los materiales metal-orgánicos estarían formados por láminas individuales situadas perpendicularmente al eje  $a$  (Figura 5.21). La presencia de dicha banda de difracción junto con la identificación de las banas de difracción correspondientes a los órdenes ( $200$ ) y ( $300$ ) (imagen incluida en la Figura 5.21), confirma que se ha alcanzado un elevado grado de regularidad en la separación de las sucesivas láminas orgánicas-inorgánicas (Esquema 5.3). Además, se puede apreciar como los difractogramas obtenidos para el material 3D convencional DUT-8(Ni) y para los materiales laminares, denominados Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB, son completamente diferentes. Para el caso de estos últimos, la presencia de las bandas características mostradas a bajo ángulo ( $h00$ ), junto con la práctica desaparición de las bandas de difracción ( $0kl$ ), observadas para el material 3D DUT-8(Ni), indicarían la ausencia de una estructuración 3D y, por lo tanto, la generación de una nueva familia de materiales metal-orgánicos, en este caso, con una organización laminar.

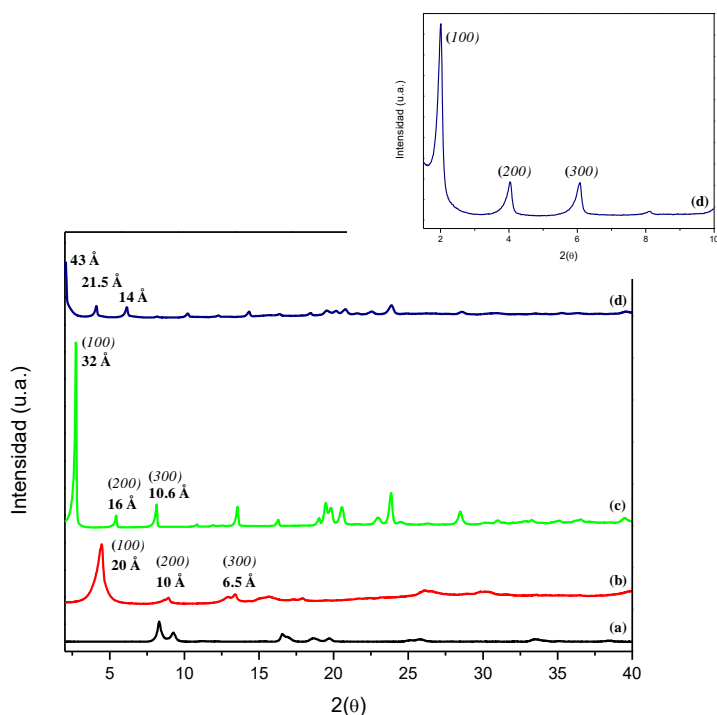


**Figura 5.21.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-EB, (c) Ni-ITQ-HB y (d) Ni-ITQ-DB. La figura insertada muestra los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo: (c) Ni-ITQ-HB y (d) Ni-ITQ-DB.



**Esquema 5.3.** Representación esquemática del proceso de síntesis solvotermal y de la organización alcanzada por las unidades orgánicas-inorgánicas para los materiales Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB.

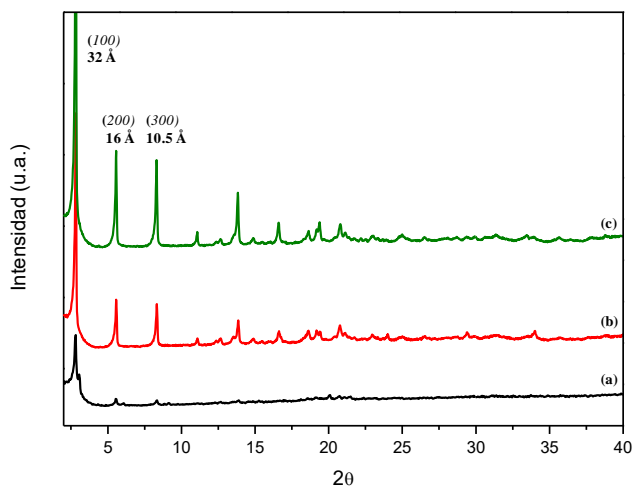
La versatilidad que hemos observado que tienen las unidades unidimensionales formadas nos lleva a explorar su capacidad para formar nuevas familias de materiales híbridos laminares, empleando los espaciadores orgánicos EB, HB y DB, con la diferencia de introducir, en este caso, nodos metálicos de cobre y lantánidos (europio, neodimio y praseodimio) en la red metal-orgánica. En la Figuras 5.22, 5.23 y 5.24 se muestran los difractogramas obtenidos, donde se puede identificar, al igual que en el caso anterior con níquel, la formación de una organización laminar. Análogamente, se pueden identificar las bandas de difracción  $(100)$ ,  $(200)$  y  $(300)$ , donde se confirma no solo el nivel de estructuración laminar alcanzado, sino también el elevado orden y homogeneidad en la separación existente entre las unidades orgánicas-inorgánicas.



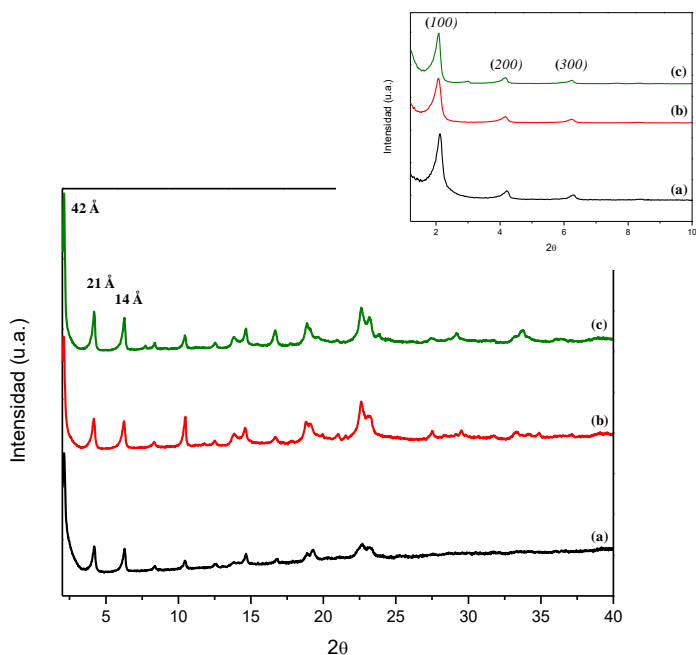
**Figura 5.22.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares basados en cobre: (a) Cu-(BDC), (b) Cu-ITQ-EB, (c) Cu-ITQ-HB y (d) Cu-ITQ-DB. La figura insertada muestra el patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo: (d) Cu-ITQ-DB.

Destacar que la separación entre las láminas se mantiene en valores más o menos constantes independientemente que el nodo metálico introducido sea de níquel, cobre o lantánidos, alcanzando valores próximos a 30 Å y 43 Å cuando se emplea el ligando orgánico HB y DB, respectivamente.



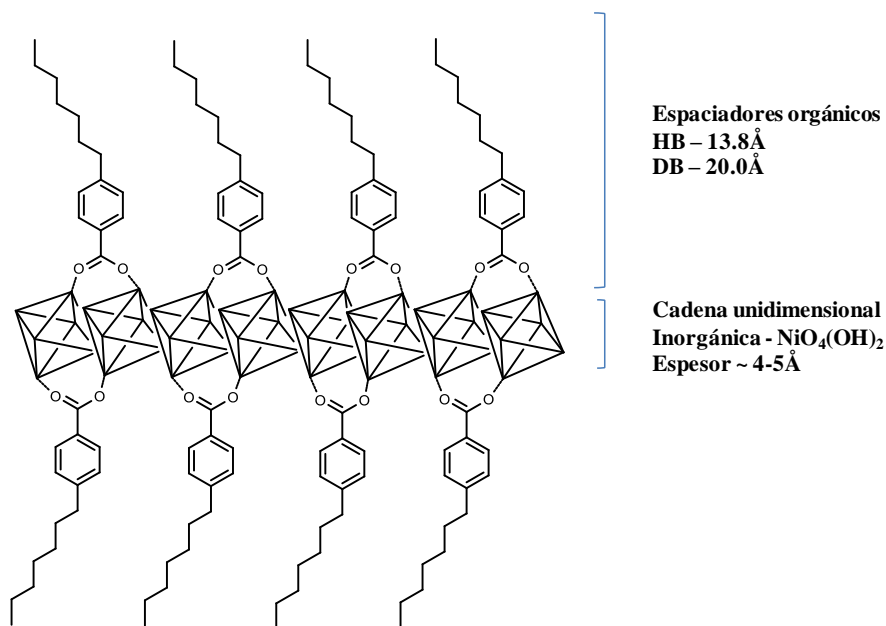


**Figura 5.23.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares basados en nodos inorgánicos de lantánidos y el espaciador orgánico HB: (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB y (c) Pr-ITQ-HB.



**Figura 5.24.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares basados en nodos inorgánicos de lantánidos y el espaciador orgánico DB: (a) Eu-ITQ-DB, (b) Nd-ITQ-DB y (c) Pr-ITQ-DB. La figura insertada muestra el patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo.

Para el caso particular de los materiales Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB, se mostraron espacios basales de  $\sim 28$  Å y  $\sim 44$  Å, respectivamente. Teniendo en cuenta que los espaciadores orgánicos empleados, HB y DB, exhiben longitudes moleculares de 13.8 Å y 20.0 Å, respectivamente, y considerando que se encuentran situados en ambos lados de la cadena unidimensional inorgánica ( $\text{NiO}_4(\text{OH})_2$ ), es posible estimar en los dos materiales mencionados, que el espesor de la cadena unidimensional de níquel es de, aproximadamente, 4-5 Å (Esquema 5.4). Este resultado confirmaría la formación de materiales híbridos laminares basados en la alternancia de unidades inorgánicas formadas por octaedros de  $[\text{NiO}_6]$  separados por los espaciadores orgánicos, pudiendo existir el solapamiento entre las cadenas orgánicas de las láminas metal-orgánicas consecutivas. En el caso de los laminares formados por nodos de cobre o lantánidos, junto con los espaciadores orgánicos HB y DB (Cu-ITQ-HB/DB y Ln-ITQ-HB/DB), la separación basal (30 Å y 43 Å para HB y DB, respectivamente) y el espesor de las cadenas inorgánicas presentes en las unidades unidimensionales serían similares a los materiales laminares basados en nodos de níquel.



**Esquema 5.4.** Unidad unidimensional orgánica-inorgánica formada para los materiales Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB.

Considerando los resultados mostrados, se puede afirmar que se obtienen en estos casos materiales híbridos similares a los hidróxidos metálicos laminares. Particularmente, se generan estructuras laminares tipo brucita al emplear cationes metálicos divalentes, los cuales se encuentran coordinados octaédricamente y asociados entre ellos a través de iones hidróxidos adyacentes, formando láminas neutras extendidas,  $M(OH)_2$ , en las que  $M^{2+}$  es el metal divalente ( $Ni^{2+}$  y  $Cu^{2+}$ ) y los aniones carboxilatos se situarían entre las láminas inorgánicas, dependiendo la separación entre ellas de la longitud molecular del anión introducido (HB o DB). De la misma manera, se obtiene el mismo tipo de estructuración cuando se emplean cationes trivalentes  $M(OH)_3$ , donde  $M^{3+}$  es el metal trivalente (lantánidos), formándose el hidróxido laminar tipo gibbsita, basado en la asociación de octaedros metálicos que presentan una vacante cada tres octaedros<sup>[46]</sup>.

### **Análisis elemental y químico**

A través del análisis elemental mostrado en las siguientes tablas es posible estimar la cantidad orgánica presente en los materiales híbridos laminares debido a la incorporación de los diferentes espaciadores orgánicos empleados durante el proceso de síntesis solvotermal. Los resultados indican en el caso de los materiales laminares basados en níquel que la contribución orgánica oscila entre ~62% y 74% para los materiales Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB, respectivamente (Tabla 5.3). En particular, el contenido orgánico es mayor para los sólidos que contienen la cadena alifática con mayor longitud, compuesta por más átomos de carbono. En ambos casos, el contenido orgánico es más elevado en los materiales laminares que en el material 3D DUT-8(Ni) (~59%), donde se detecta un ~4% de nitrógeno, debido al DABCO incorporado. Además, el análisis químico permite la estimación en ambos materiales laminares de la relación existente entre el número de espaciadores orgánicos por cada octaedro de níquel, estando comprendida entre 1.5 y 2.0. Este resultado implicaría que, probablemente, los espaciadores orgánicos se localizarían a ambos lados de la cadena inorgánica formada por las unidades octaédricas de níquel, corroborando la conformación estructural de tipo laminar propuesta en el apartado anterior (Esquema 5.4).

**Tabla 5.3.** Análisis elemental y químico de los materiales híbridos DUT-8(Ni), Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB.

Muestra	Cont.Org. <sup>a</sup>						
	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	CHN <sup>b</sup>	ΔTG <sup>c</sup>	Ni <sup>a</sup>	NºLig/Ni <sup>d</sup>
DUT-8(Ni)	51.4	3.6	3.9	58.9	76.0	18.7	0.8
Ni-ITQ-HB	53.9	7.6	0.2	61.7	72.6	13.7	1.4
Ni-ITQ-DB	64.1	9.4	0	73.5	82.7	7.5	2.2

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis termogravimétrico sin tener en cuenta la contribución del agua de hidratación. <sup>d</sup>Número de ligandos orgánicos por níquel.

En el caso de la introducción de los nodos metálicos de cobre (Tabla 5.4), el contenido orgánico en los materiales laminares presentaron, al igual que en el caso anterior, valores superiores que el material convencional Cu-(BDC). Además, en todos ellos este valor se incrementa al aumentar la cadena hidrocarbonada del ligando orgánico. Es remarcable que el contenido metálico disminuye al aumentar la cadena alifática, debido a la mayor contribución que representa la parte orgánica en las unidades unidimensionales de construcción, al igual que también ocurría en los materiales con nodos de níquel.

**Tabla 5.4.** Análisis elemental y químico de los materiales híbridos Cu-(BDC), Cu-ITQ-EB, Cu-ITQ-HB y Cu-ITQ-DB.

Muestra	Cont.Org. <sup>a</sup>					
	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	CHN <sup>b</sup>	Cu <sup>a</sup>	NºLig/Cu <sup>c</sup>
Cu-(BDC)	38.5	2.0	0.0	40.5	29.4	0.9
Cu-ITQ-EB	48.6	4.6	0.3	53.5	29.5	1.0
Cu-ITQ-HB	63.4	8.0	0.0	71.4	15.8	1.5
Cu-ITQ-DB	63.5	8.7	0.2	72.4	14.7	1.2

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Número de ligandos orgánicos por cobre.

Por último, en las Tablas 5.5 y 5.6 se muestran los valores obtenidos para los materiales híbridos en los que se incorporaron nodos metálicos de lantánidos con los espaciadores orgánicos HB y DB, respectivamente. Para el primer caso, se obtienen valores entre un 50-55% de contenido en carbono, siendo valores

superiores para los obtenidos en el segundo caso. La excepción se encuentra en el material Pr-ITQ-DB, el cual presenta aproximadamente el mismo contenido en carbono con independencia del espaciador orgánico, HB o DB, empleado. Este hecho implica que en el caso del material Pr-ITQ-DB se incorporaría un menor número de espaciadores orgánicos. Además, se aprecia que el contenido del nodo inorgánico se encuentra en el rango 13-17% y 8-13% para los materiales sintetizados con HB y DB, respectivamente, siendo inferior los valores cuando el ligando orgánico presenta una cadena alifática mayor que reflejaría la mayor dificultad para ensamblar las unidades estructurales entre sí cuando la longitud del espaciador orgánico es más elevada. Esta tendencia fue también observada para los sólidos metal-orgánicos basados en nodos de níquel o cobre (Tablas 5.3 y 5.4).

**Tabla 5.5.** Análisis elemental y químico de los materiales híbridos metal-orgánicos basados en tierras raras como unidades inorgánicas y HB como unidad orgánica.

Muestra	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	Cont.Org. <sup>a</sup>		
				CHN <sup>b</sup>	M <sup>a</sup>	NºLig/M <sup>c</sup>
Eu-ITQ-HB	50.5	6.4	0.2	57.1	16.9	2.7
Nd-ITQ-HB	54.8	6.7	0.6	62.1	14.7	3.1
Pr-ITQ-HB	55.8	6.8	0.2	62.8	13.8	3.3

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Número de ligandos orgánicos por lantánido.

**Tabla 5.6.** Análisis elemental y químico de los materiales híbridos metal-orgánicos basados en tierras raras como unidades inorgánicas y DB como unidad orgánica.

Muestra	C <sup>a</sup>	H <sup>a</sup>	N <sup>a</sup>	Cont.Org. <sup>a</sup>		
				CHN <sup>b</sup>	M <sup>a</sup>	NºLig/M <sup>c</sup>
Eu-ITQ-DB	56.9	7.6	0.2	64.7	12.5	3.0
Nd-ITQ-DB	63.4	8.4	0.2	72.0	10.3	3.9
Pr-ITQ-DB	52.6	7.0	0.4	60.0	7.9	4.1

<sup>a</sup>Porcentaje en peso. <sup>b</sup>Contenido orgánico obtenido del análisis elemental. <sup>c</sup>Número de ligandos orgánicos por lantánido.

Destacar la casi total ausencia de nitrógeno para todos los materiales híbridos laminares, confirmando la ausencia de DMF en las cavidades de los mismos. En particular, para los materiales laminares sintetizados con níquel, se

corroborar también la ausencia de moléculas de DABCO en su estructura, pese a su empleo durante el proceso de síntesis solvotermal.

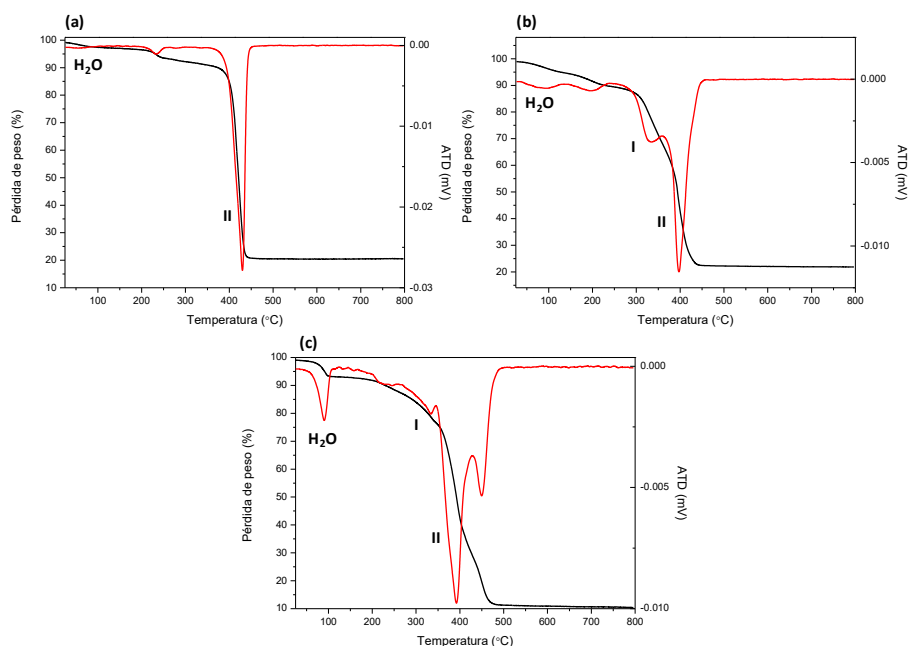
Como se ha mostrado en las tablas anteriores el elevado contenido orgánico presente en todos los materiales metal-orgánico laminares, confirma la efectiva incorporación de los espaciadores orgánicos (EB, HB y DB) en la red híbrida obtenida.

### **Análisis termogravimétrico**

En la Figura 5.25 se muestran las curvas termogravimétricas y sus respectivas derivadas para los materiales híbridos laminares obtenidos con níquel y para el material tomado como referencia 3D DUT-8(Ni). Estos resultados nos permiten establecer, no solo la cantidad de espaciador orgánico incorporado en los sólidos, sino también la estabilidad térmica de los híbridos obtenidos. En todos los casos, después de la eliminación de la mayor parte del agua de hidratación y de las moléculas residuales de DMF (en el rango 80-150°C), es posible identificar una pérdida de peso principal denominada (II). Esta pérdida se localiza en el rango de temperaturas entre 350 y 550°C, estando asignada a la presencia de los espaciadores orgánicos empleados en el proceso de síntesis (HB y DB). Esta pérdida de peso es también observada para el material 3D DUT-8(Ni) debido a las moléculas del ácido 2,6-naftalendicarboxílico y a las de DABCO presentes en su entramado estructural. En todos los casos, se detecta una pequeña contribución debido a los espaciadores libres, no incorporados en su entramado estructural, en el rango de temperaturas comprendido entre 150 y 250°C. Es importante destacar la presencia de una pérdida de peso, denominada (I), en el rango 300-350°C para los materiales Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB, la cual es asignada a la descomposición (fenómenos de deshidratación) de las cadenas inorgánicas formadas por nodos de níquel ( $\text{NiO}_4(\text{OH})_2$ ). Este hecho daría otra indicación de la estructura laminar propuesta, basada en la asociación de las ya descritas unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas. Además, está última pérdida de peso asociada en parte a la eliminación de especies oxigenadas derivadas de los octaedros de níquel  $[\text{NiO}_6]$ , podría explicar el mayor contenido orgánico detectado por este tipo de análisis a través del análisis termogravimétrico frente al análisis elemental descrito en el apartado anterior.

De las derivadas de las curvas termogravimétricas es posible detectar la descomposición térmica gradual de los ligandos monodentados (HB y DB)

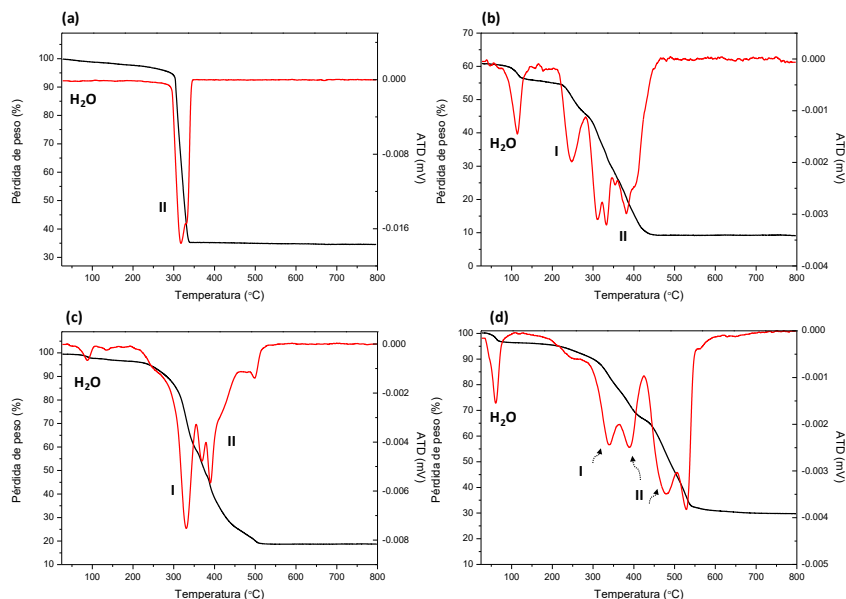
presentes en los materiales híbridos laminares en el rango comprendido entre 350-550°C (pérdida de peso II). Especialmente, en el material Ni-ITQ-DB se puede identificar una primera pérdida de peso asociada a las cadenas hidrocarbonadas de los mencionados espaciadores orgánicos (~400°C), seguido de una segunda pérdida debida a los anillos aromáticos (~475°C).



**Figura 5.25.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos basados en unidades inorgánicas de níquel: (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-HB y (c) Ni-ITQ-DB.

Por otra parte, se puede apreciar un comportamiento similar para las restantes familias de los materiales laminares híbridos aquí sintetizados (Figura 5.26). En estos casos, se observa nuevamente las pérdidas de peso (I) y (II), estando asignada la primera (I) al fenómeno de deshidratación de las unidades inorgánicas. La pérdida de peso (II), para los materiales laminares, se vuelve a dividir en varias contribuciones, siendo la primera debida a las cadenas hidrocarbonadas y la segunda a los fragmentos aromáticos del espaciador orgánico. En el caso del material Cu-(BDC), tomado como referencia para los sólidos que contienen cobre, esta pérdida de peso no está fraccionada debido a la ausencia de cadenas hidrocarbonadas en su estructura. Particularmente, es posible destacar que

el material basado en nodos de europio posee mayor estabilidad térmica, estando la pérdida de peso (II) localizada a temperaturas más elevadas (450-600°C).



**Figura 5.26.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos basados en unidades inorgánicas de cobre y de europio: (a) Cu-(BDC), (b) Cu-ITQ-HB, (c) Cu-ITQ-DB y (d) Eu-ITQ-HB.

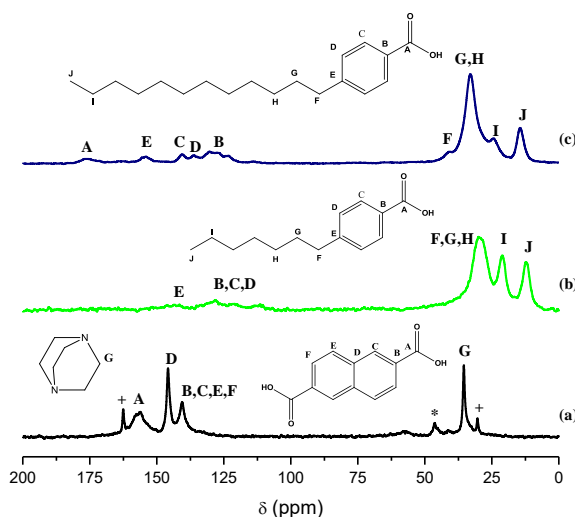
Por lo tanto, el contenido orgánico mostrado por los análisis termogravimétricos y por el análisis elemental, confirma la presencia de los diferentes ligandos orgánicos estabilizados en la estructura de los materiales híbridos laminares.

## Resonancia Magnética Nuclear

En la Figura 5.27 se muestran los espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos basados en unidades inorgánicas de níquel. En todos los casos es posible confirmar la total integridad de los espaciadores monodentados incorporados en la red estructural después del proceso de síntesis solvotermal. En los espectros se pueden identificar todos los átomos de carbono, incluidos los de la cadena hidrocarbonada unidos directamente a los anillos aromáticos. Para los materiales laminares y para el MOF 3D DUT-8(Ni), se observan bandas de resonancia alrededor de 130 y 170 ppm, las cuales son asignadas a los átomos de

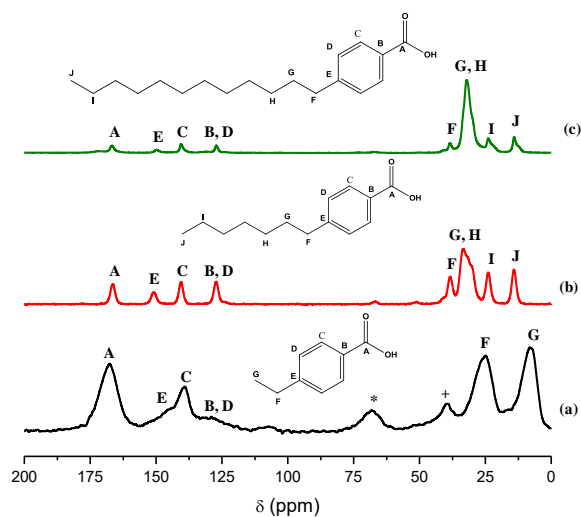


carbono de los fragmentos aromáticos y del grupo carboxilato, respectivamente. Es importante resaltar que esta última banda se aprecia con poca intensidad (Ni-ITQ-DB) o prácticamente no se aprecia (Ni-ITQ-HB), debido al efecto paramagnético de las estructuras inorgánicas de níquel<sup>[29]</sup>. Además, se detectaron varias bandas intensas en el rango entre 10 y 40 ppm, asignadas a los átomos de carbono  $-CH_2-$  provenientes del DABCO o de las cadenas hidrocarbonadas de los espaciadores orgánicos introducidos en el DUT-8(Ni) o en los materiales laminares, respectivamente.

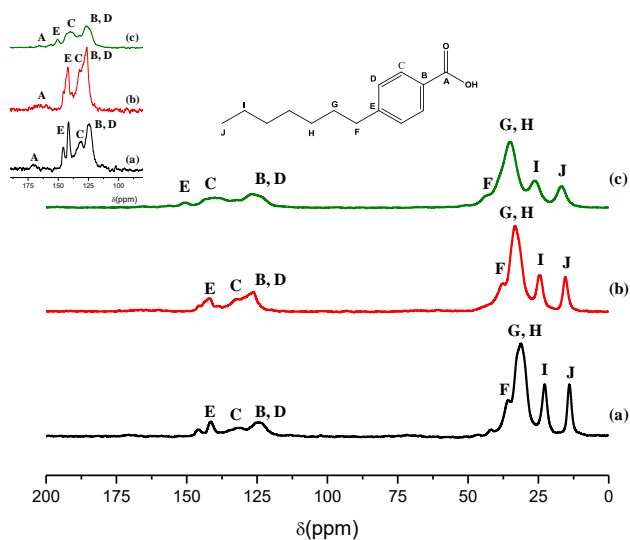


**Figura 5.27.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos basados en unidades inorgánicas de níquel: (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-HB y (c) Ni-ITQ-DB. (\*) Bandas de rotación. (+) Bandas debida a las moléculas de DMF residual.

Además, para verificar el tipo de estructuración formada se analizó la correcta incorporación de los espaciadores orgánicos también para los materiales laminares de cobre y los de lantánidos sintetizados con el ligando HB (Figuras 5.28 y 5.29). En todos ellos se observan, igual que en el caso anterior, las bandas de resonancia debidas a los átomos de carbono de las cadenas alifáticas situadas entre 10 y 40 ppm, apreciándose las señales de los átomos de carbono de los anillos aromáticos aproximadamente a 130 ppm. Finalmente, se observa a 170 ppm la banda debido al grupo carboxilato, apreciándose con menor intensidad en los materiales basados en nodos metálicos de lantánidos (espectros incorporados en la parte superior de la Figura 5.29).



**Figura 5.28.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos laminares basados en unidades inorgánicas de cobre: (a) Cu-ITQ-EB, (b) Cu-ITQ-HB y (c) Cu-ITQ-DB. (\*) Bandas de rotación. (+) Banda debida a las moléculas de DMF residual.

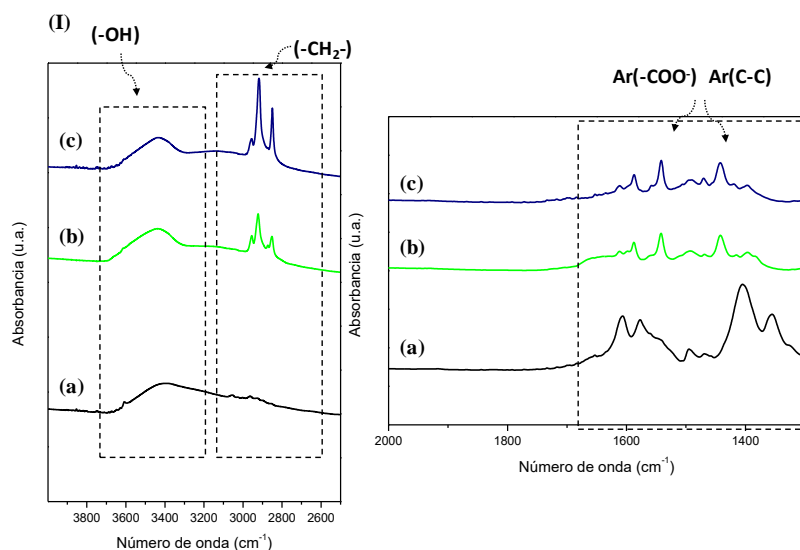


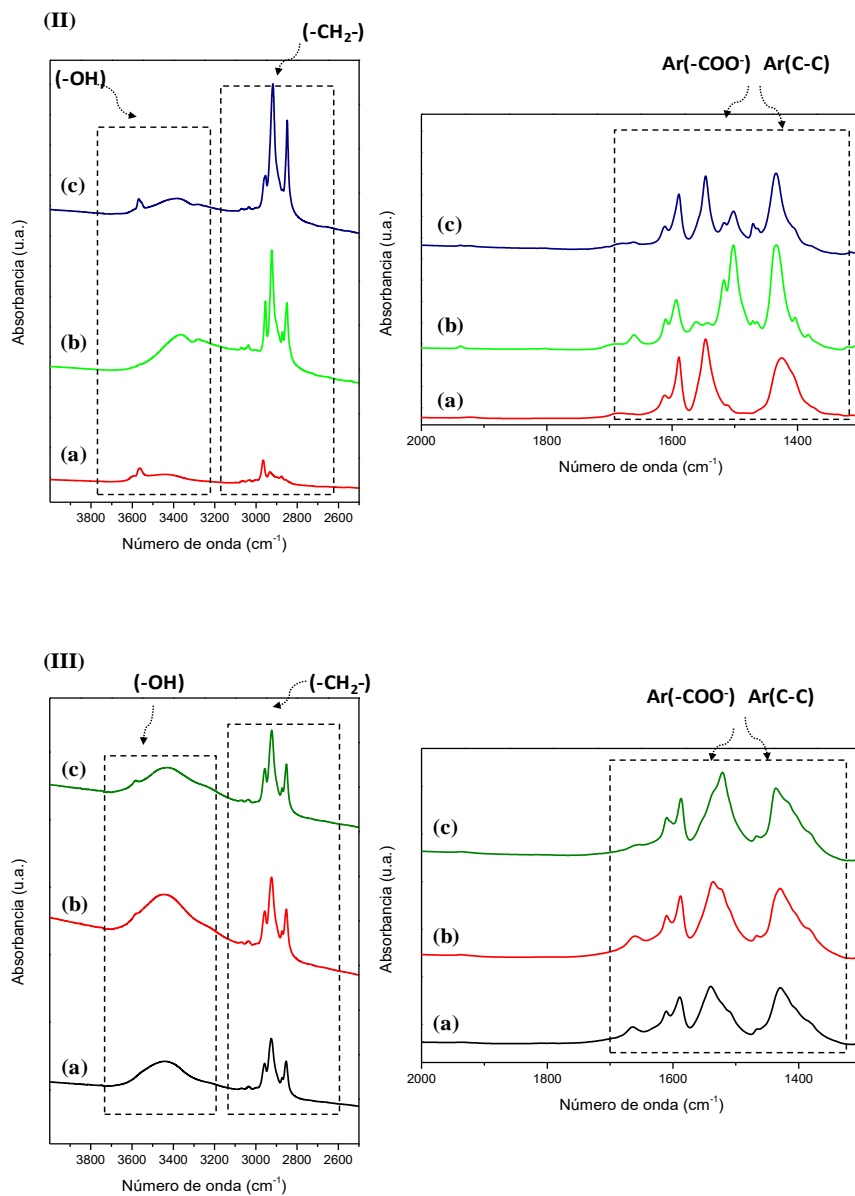
**Figura 5.29.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos laminares basados en unidades inorgánicas de lantánidos y el espaciador orgánico HB: (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB y (c) Pr-ITQ-HB. La Figura insertada en la parte superior muestra la señal con menos intensidad asignada al grupo carboxilato.

Estos resultados corroboran que los espaciadores orgánicos monodentados, empleados durante el proceso de síntesis y coordinados a los nodos inorgánicos, permanecen intactos en su conformación inicial, estando finalmente incluidos en la red metal-orgánica de los materiales laminares.

## Espectroscopía infrarroja

Adicionalmente, es posible estudiar a través de la espectroscopía de infrarrojo la presencia e integridad de las unidades monodentadas ensambladas con las unidades inorgánicas (Figura 5.30). Más concretamente, los resultados muestran la presencia de las bandas de vibración *stretching* para los grupos hidroxilos (-OH) detectados en todas las muestras. Esta banda se encuentra situada entre 3600 y 3200  $\text{cm}^{-1}$ , estando asociada al agua de hidratación y a las especies oxo-hidroxidas presentes en las unidades inorgánicas del material híbrido. Además, se observan tres bandas debidas a los grupos  $-\text{CH}_2-$  proveniente de las cadenas hidrocarbonadas de los espaciadores EB, HB y DB a  $\sim 2950$ , 2920 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , para todos los materiales con estructuración laminar. Los espectros muestran también bandas aproximadamente a 1590 y 1500  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales son asignadas a las vibraciones *stretching* de los grupos aromáticos, estando presentes aquellas asociadas a grupos carboxílicos localizadas a  $\sim 1610$  y  $\sim 1440$   $\text{cm}^{-1}$ . Por lo tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos a través de las espectroscopía de infrarrojo y RMN, anteriormente expuestos, es posible confirmar la presencia e integridad de los espaciadores orgánicos y su integración en la estructura de los materiales híbridos laminares obtenidos.

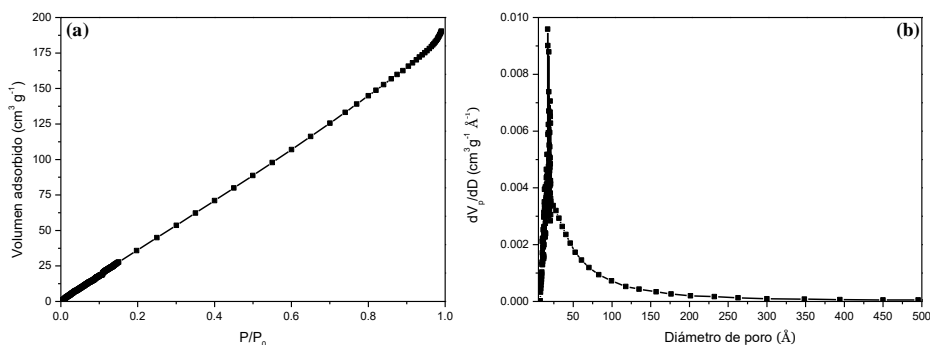




**Figura 5.30.** Espectros de infrarrojo de las muestras híbridas. (I): (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-HB y (c) Ni-ITQ-DB; (II): (a) Cu-ITQ-EB, (b) Cu-ITQ-HB y (c) Cu-ITQ-DB; (III): (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB y (c) Pr-ITQ-HB.

## Propiedades texturales

Para analizar las propiedades texturales de los materiales laminares, se analizó la isoterma de adsorción de argón para el material Ni-ITQ-HB tomándolo como ejemplo de los materiales híbridos laminares que se están estudiando (Figura 5.31a). Los resultados obtenidos reflejan áreas superficiales y volúmenes de poro moderados ( $S_{\text{BET}} \sim 285 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_{\text{TOTAL}} \sim 0.24 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), debido probablemente al elevado contenido orgánico asociado a los espaciadores orgánicos localizados en el espacio interlaminar ( $\sim 62\%$ ), impidiendo la adsorción óptima del gas de medida en las cavidades porosas presentes en la estructura interna de los materiales. Además, este fenómeno se puede ver enfatizado por el marcado carácter hidrofóbico de los sólidos. Como consecuencia de todo ello, se obtiene una isoterma de tipo III, características de adsorción de gases en materiales hidrofóbicos, debido a la interacción relativamente débil entre el adsorbente y el gas de medida<sup>[47]</sup>. Además, la Figura 5.31b muestra la distribución del tamaño de poro estimado por el método de Hörvath-Kawazoe, en la que se evidencia que la mayoría de los poros están centrados aproximadamente entre 20-25 Å. Este valor es indicativo de la presencia de cavidades formadas en la región interlaminar localizadas entre las unidades unidimensionales de nodos metálicos asociados entre sí, separados por los espaciadores orgánicos (Esquema 5.4).

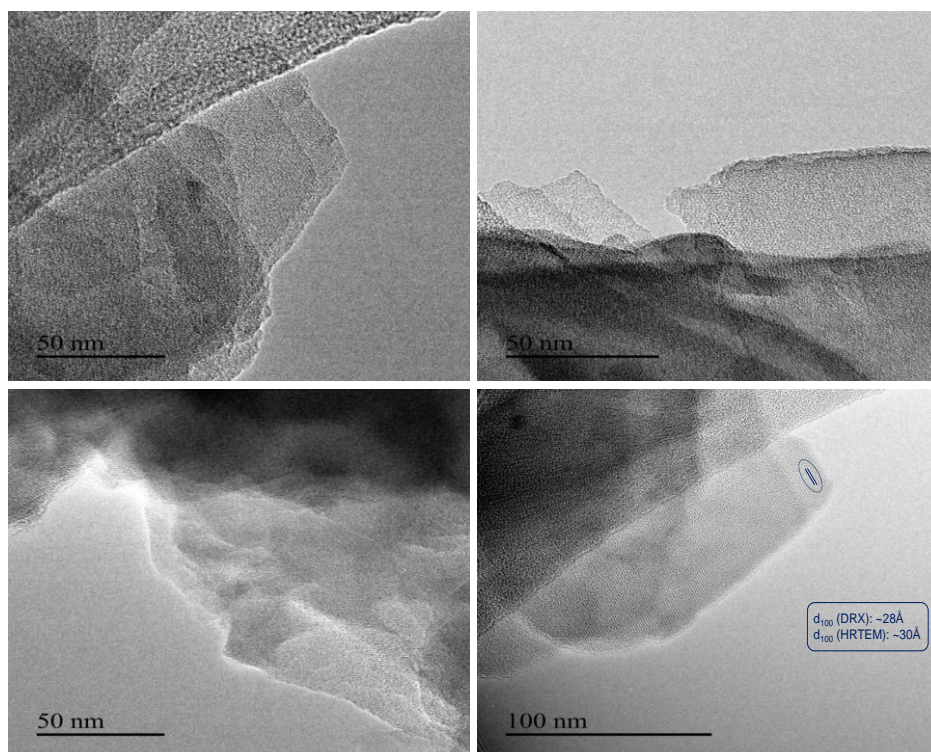


**Figura 5.31.** (a) Isotherma de adsorción de argón para el material Ni-ITQ-HB. (b) distribución del tamaño de poro por Hörvath-Kawazoe para el material Ni-ITQ-HB.

## Microscopía electrónica

La morfología laminar de los materiales híbridos aquí sintetizados, se analizó mediante microscopía electrónica. Más concretamente, dicha morfología es confirmada mediante las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (*HRTEM*, *High Resolution Transmission Electron*

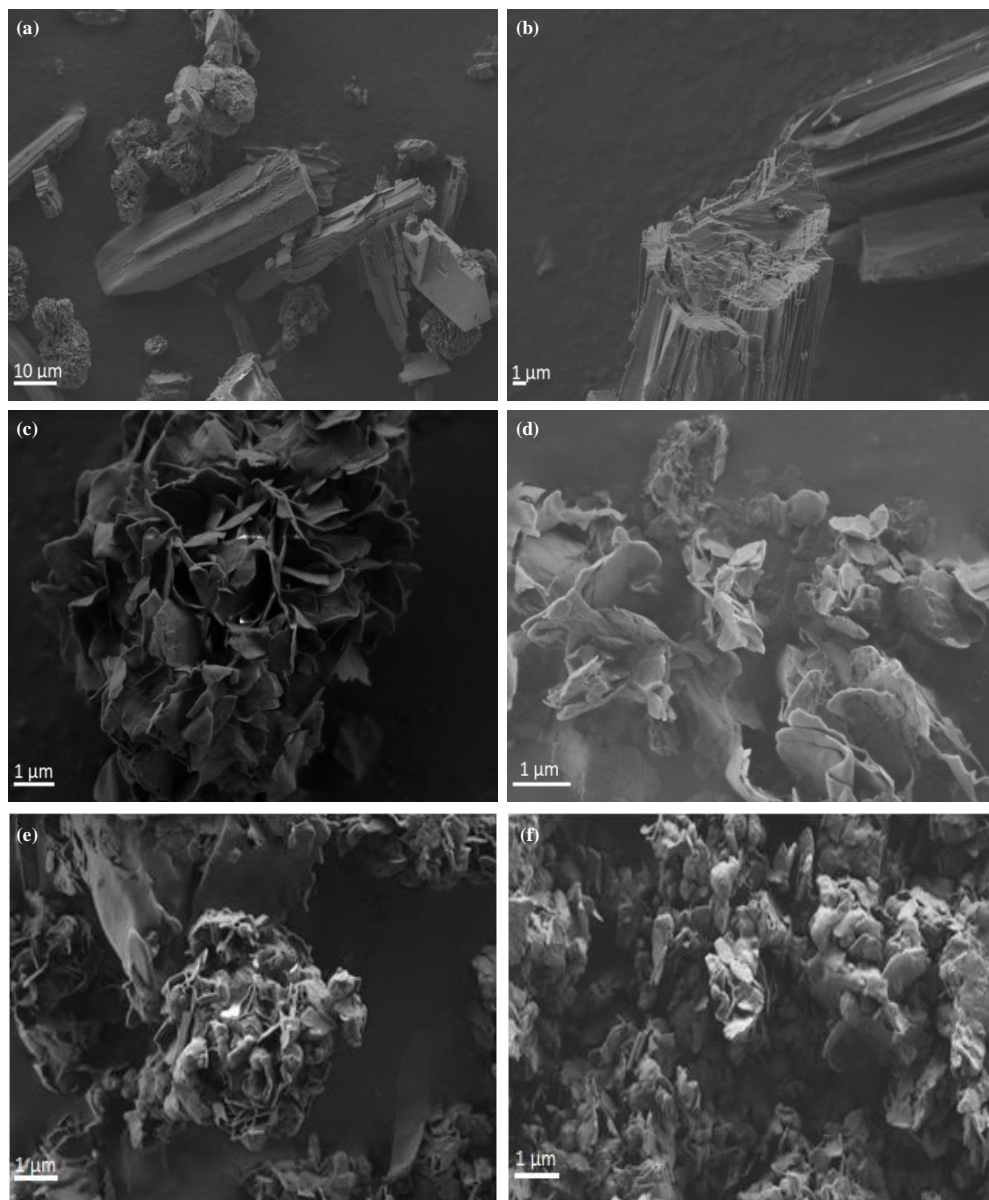
*Microscopy*) para el material Ni-ITQ-HB (Figura 5.32). En estas imágenes es posible observar la distribución ordenada de las láminas apiladas, cuyo espaciado basal se encuentra alrededor de 30 Å (Figura 5.32, donde se señalan dos láminas consecutivas y la separación existente entre ambas). Estos resultados coinciden con los estimados, anteriormente, a través de los difractogramas de rayos X (Figura 5.21).



**Figura 5.32.** Imágenes de HRTEM del material híbrido laminar Ni-ITQ-HB donde se observa la presencia de nanoláminas ordenadas.

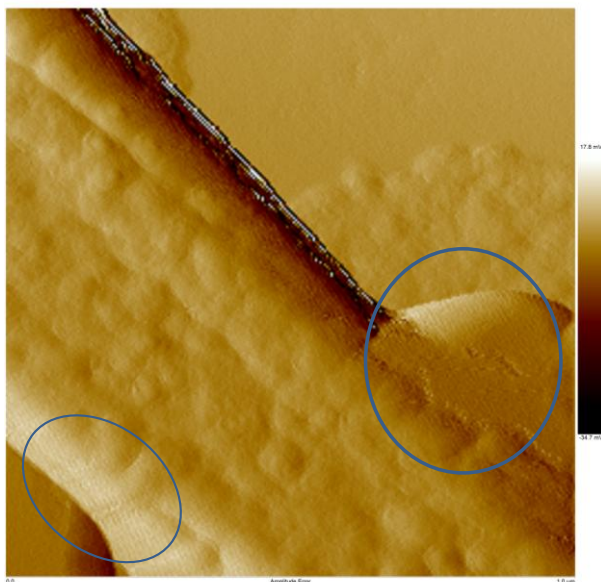
Los materiales se analizaron también por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (*FESEM*, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*), mostrando una clara diferencia entre la morfología observada para los materiales laminares con respecto al material 3D DUT-8(Ni), tomado como referencia para comparar tipos de estructuración. Particularmente, este último material se encuentra formado por cristales densos con una forma alargada, mientras que se puede observar en las estructuras híbridas laminares un carácter bidimensional junto con una distribución homogénea de láminas individuales

ordenadas. En estos casos se observa la presencia de cristales con poco espesor y con morfología laminar, agrupados formando cristales de mayor tamaño (Figura 5.33).



**Figura 5.33.** Imágenes de FESEM de los materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel: (a) y (b) DUT(8)-Ni, (c) y (d) Ni-ITQ-HB y (e) y (f) Ni-ITQ-DB.

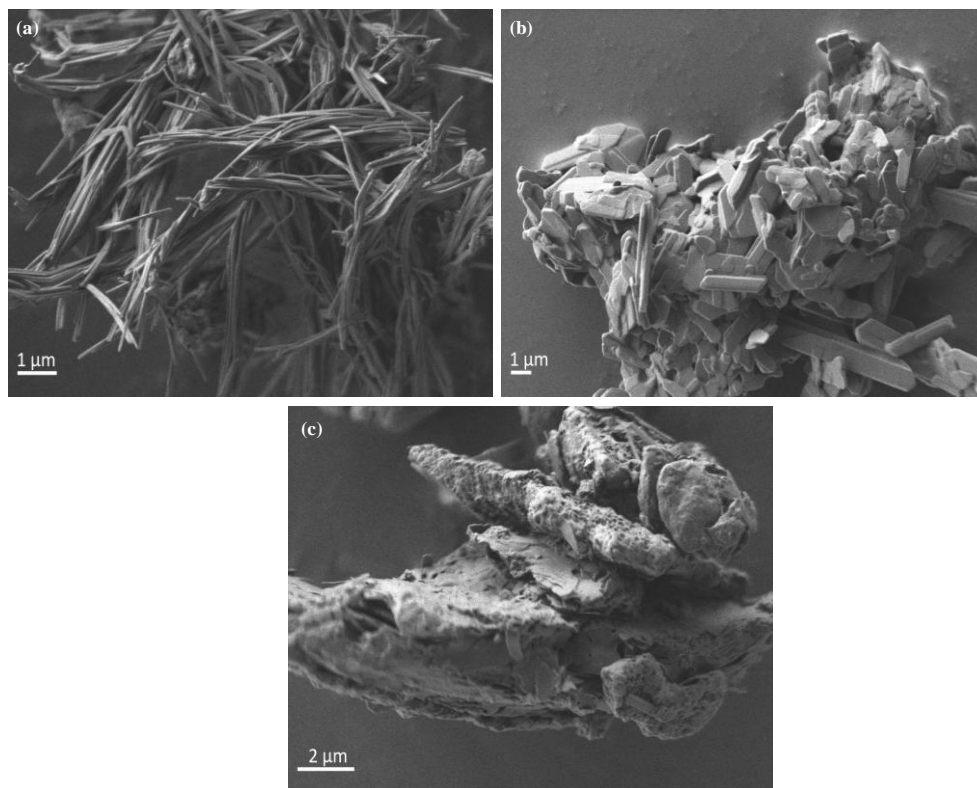
Adicionalmente, con el objeto de confirmar la topología laminar se analizó el material Ni-ITQ-DB mediante Microscopia de Fuerza Atómica (*AFM, Atomic Force Microscopy*). La Figura 5.34, sobre todo en las zonas marcadas, corrobora el carácter laminar de este tipo de estructuras híbridas.



**Figura 5.34.** Imagen de AFM del material híbrido laminar Ni-ITQ-DB.

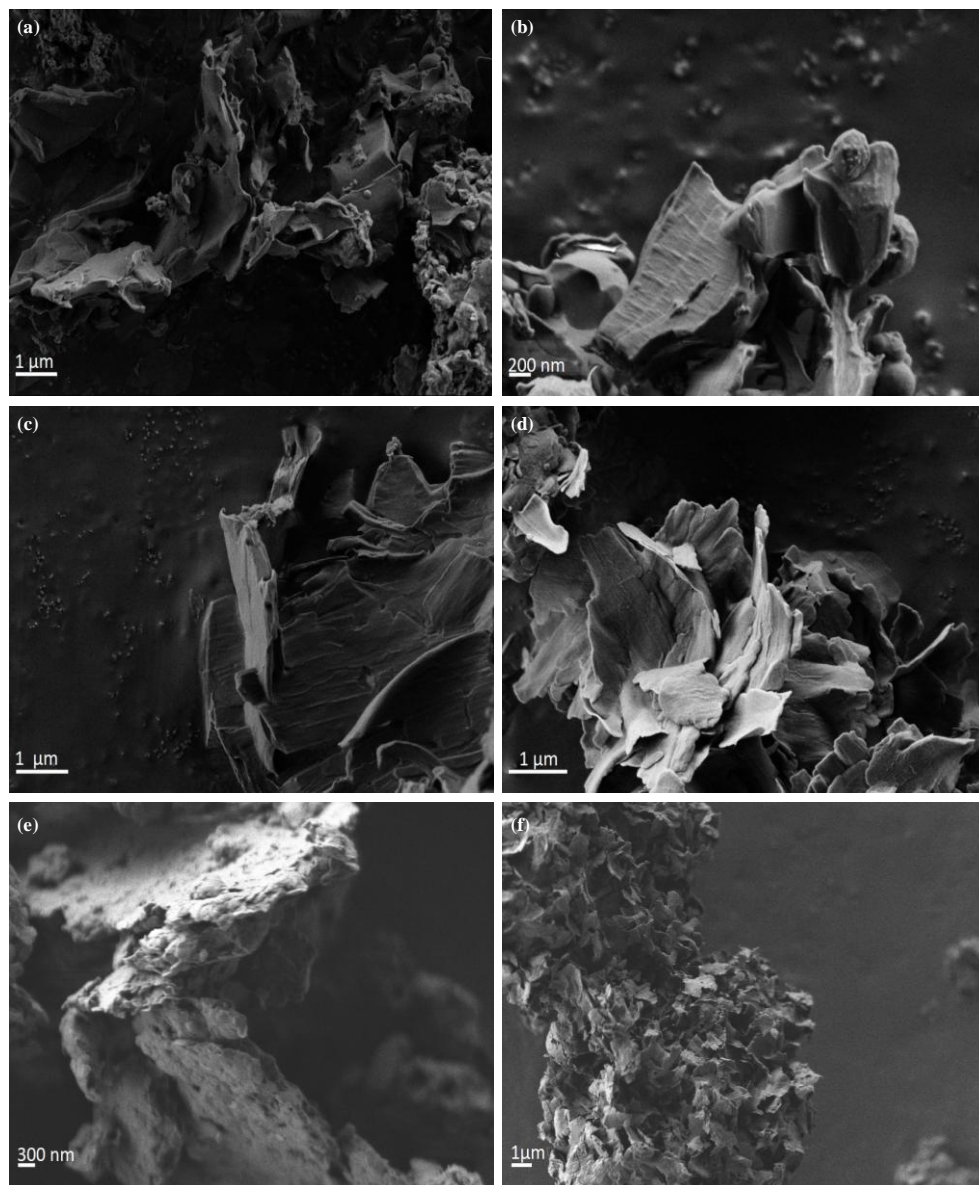
Los materiales laminares basados en cobre fueron analizados por FESEM (Figura 5.35). En este caso, se encontró una ligera diferencia en la morfología de los mismos en función del espaciador orgánico empleado. El material Cu-ITQ-EB presenta una morfología más alargada, en forma de nanofibras. Sin embargo, cuando se estudia el material sintetizado con HB o DB, se puede observar igualmente una morfología con cristales alargados, pero más densos, mostrando formas poco homogéneas.





**Figura 5.35.** Imágenes de FESEM de los materiales metal-orgánicos de cobre con estructuración laminar: (a) Cu-ITQ-EB, (b) Cu-ITQ-HB y (c) Cu-ITQ-DB.

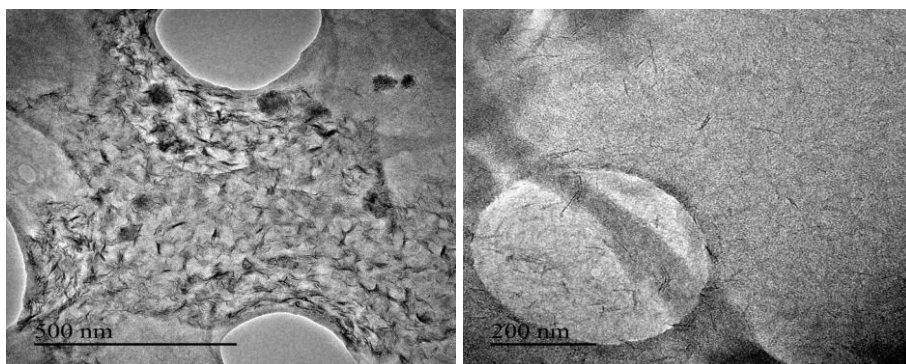
Los materiales laminares basados en lantánidos fueron analizados igualmente por FESEM (Figura 5.36). En estos casos, al igual que para los materiales de níquel, se muestra claramente el carácter laminar de los mismos, basados en cristales finos con una morfología más estratificada.



**Figura 5.36.** Imágenes de FESEM de los materiales metal-orgánicos con estructuración laminar: (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB, (c) Pr-ITQ-HB, (d) Eu-ITQ-DB, (e) Nd-ITQ-DB y (f) Pr-ITQ-DB.

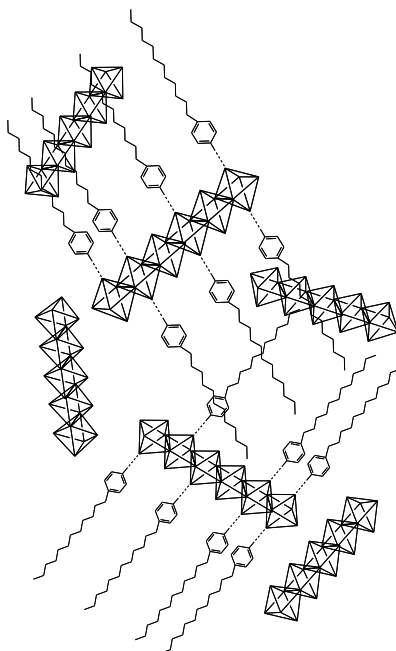
A continuación, para estudiar la capacidad de estos materiales híbridos laminares para ser exfoliados, se realizaron una serie de tratamientos post-síntesis con disolventes no polares (DCM o cloroformo), lo cual permitiría a priori la

expansión y deslaminación de este tipo de estructuras formadas por asociaciones de láminas empaquetadas entre sí. Para llevar a cabo este procedimiento, se empleó el sólido Ni-ITQ-HB como material laminar modelo generándose soluciones coloidales estables en el tiempo, en los que se obtuvieron láminas o nanofibras dispersas de pequeño tamaño, con aproximadamente 5 Å de espesor, las cuales fueron observadas mediante HRTEM (Figura 5.37). Basándonos en la caracterización realizada a este tipo de materiales metal-orgánicos, estas nanoestructuras desordenadas podrían ser las unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas que componen el material. Por ejemplo, para los materiales de níquel podrían ser las cadenas unidimensionales basadas en la asociación de octaedros de níquel  $[\text{NiO}_6]$  coordinados a su alrededor con espaciadores orgánicos monodentados (Esquema 5.5).



**Figura 5.37.** Imágenes de HRTEM de una solución estable derivada del tratamiento post-síntesis con DCM del material Ni-ITQ-HB.

Este comportamiento evidencia la capacidad de expansión de este tipo de materiales híbridos laminares, siendo posible separar completamente cada unidad estructural 1D a través de la exfoliación de los materiales laminares iniciales en presencia de disolventes no polares. El proceso de deslaminación está probablemente favorecido por el elevado carácter hidrófobo de este tipo de sólidos, como consecuencia del elevado contenido orgánico que presentan en su entramado estructural. Este hecho permite la fácil penetración de las moléculas de los disolventes entre las láminas formadas. Gracias a este fenómeno se podrían llegar a obtener unidades orgánicas-inorgánicas que podrían ser usadas como precursores para la formación de nuevos materiales, incluso combinados con otros, con posibles aplicaciones en el campo de la nanotecnología (sensores, fotoluminiscencia, magnetismo, etc.).



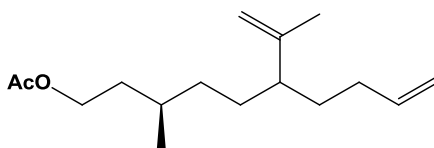
**Esquema 5.5.** Representación de las unidades de construcción tras el proceso de exfoliación.

### 5.4.2.3 Liberación controlada de feromonas

La naturaleza de los materiales híbridos laminares aquí sintetizados, los cuales contienen cadenas hidrocarbonadas en el espacio interlaminar, pueden ser de gran interés por su elevada capacidad para adsorber, retener y, posteriormente, liberar de manera controlada principios activos no polares. El uso de ciertos compuestos, particularmente feromonas, es actualmente un método sostenible y medioambientalmente respetuoso dentro del campo de la agroquímica que puede ser incluido en los programas para combatir plagas, siendo una alternativa al uso masivo de pesticidas.<sup>[48]</sup> La cantidad necesaria de liberación de feromonas requerida es específica de cada plaga, situándose desde los 60 hasta los 3000 microgramos por día y por dispositivo de liberación. Particularmente, en estas técnicas es crucial emplear la cantidad óptima de feromonas y mantenerla constante, para poder maximizar la captura de los insectos durante largos periodos con el objeto de proteger el cultivo contra los posibles daños de los parásitos. Además, otro motivo importante para optimizar la cantidad del compuesto volátil

empleado es el elevado coste de su uso por hectárea tratada.<sup>[49]</sup> Uno de los materiales con un uso más extendido como liberador de compuestos volátiles en el campo son los materiales basados en caucho, los cuales presentan como principal desventaja que no ofrecen una liberación óptima de las feromonas.<sup>[50]</sup> Uno de los parámetros a tener en cuenta a la hora de emplear cualquier material en esta aplicación, es la necesidad de presentar una elevada estabilidad al agua a tiempos largos, debido a que podrían estar expuestos a lluvia en condiciones reales.<sup>[51]</sup> Basándonos en lo anteriormente mencionado, se procedió a estudiar la capacidad de los materiales laminares metal-orgánicos aquí sintetizados para la liberación controlada de compuestos volátiles (feromonas) durante largos periodos de tiempo.

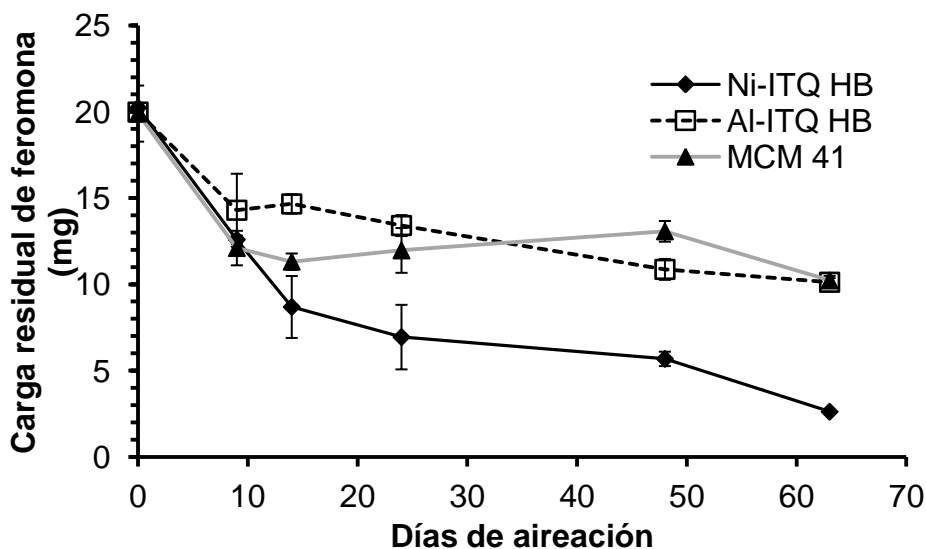
Para comenzar el estudio se decidió analizar el comportamiento del acetato de (Z)-3-metil-6-isopropenil-9-decen-1-ilo como principio activo de la feromona emitida por *Aonidiella aurantii* (Maskell), la cual es una especie de insecto conocida como el piojo rojo de California, siendo la causante de una de las principales plagas que afecta a los cítricos<sup>[52]</sup>. Debido a su cadena hidrocarbonada que contiene dieciséis átomos de carbono, a sus dos dobles enlaces y al grupo terminal acetato, hacen de este compuesto una de las estructuras más frecuentes incluidas en la composición de muchas feromonas proveniente de los insectos (Esquema 5.6).



**Esquema 5.6.** Representación estructural de la feromona *Aonidiella aurantii*.

Con el objeto de estudiar la capacidad de estos nuevos materiales híbridos laminares basados en níquel para ser empleados como matriz sólida para la liberación controlada del principio activo mencionado anteriormente, se decidió comparar el material Ni-ITQ-HB con otra estructura mesoscópica basada también en unidades 1D, en este caso, formadas por nodos de aluminio que fue obtenida en el Capítulo 3. Además, se estudió como matriz de referencia la capacidad de adsorción y liberación de un material convencional mesoporoso basado en silicio, bien conocido, como es el sólido MCM-41.

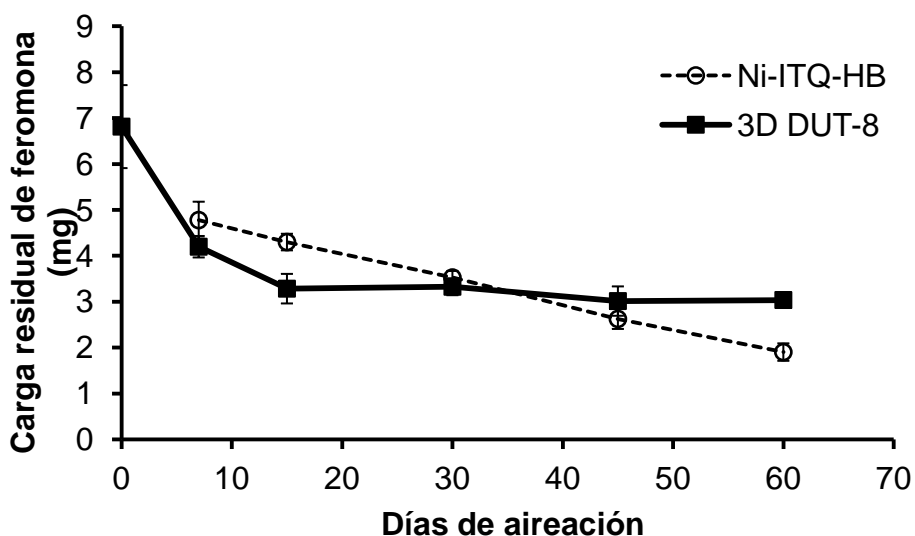
En los experimentos iniciales se estimó una carga del 25% (feromona/matriz) como la cantidad máxima de principio activo que se puede introducir en el material de partida, por adsorción directa mediante impregnación a volumen de poro. Posteriormente, se realizaron pastillas de los materiales mencionados previamente impregnados con dicha carga y, finalmente, dichas pastillas fueron aireadas en la cámara dispuesta para tal fin a 30°C durante el tiempo necesario para poder estudiar su capacidad de emisión (apartado 5.3.2.2). Los datos obtenidos en cuanto a su comportamiento son muy diferentes cuando se comparan los tres tipos de materiales. Como se refleja en la Figura 5.38, tanto el material mesoporoso silíceo (MCM-41) como el material mesoscópico metal-orgánico (Al-ITQ-HB), muestran un comportamiento no adecuado para la liberación controlada, ya que retienen un alto contenido de la feromona en su estructura (~50%). Solamente, el material metal-orgánico laminar basado en níquel (Ni-ITQ-HB) exhibe una cantidad adecuada de feromona residual en su entramado estructural, ~10% de la carga inicial, después de más de 60 días de estudio de aireación. Probablemente, la principal razón de este fenómeno cuando se comparan los dos materiales metal-orgánicos, esté relacionado con la mayor acidez de Lewis presente en el material de aluminio que favorece una mayor interacción entre el grupo éster de la feromona y la propia matriz que la contiene.



**Figura 5.38.** Evolución con el tiempo de la carga residual de feromona para los tres materiales estudiados.

A pesar del bajo nivel residual mostrado por el material Ni-ITQ-HB, la cinética presentada por este material está lejos de la deseada (cinética progresiva), mostrando un comportamiento casi exponencial. Este hecho puede estar motivado por la elevada carga inicial de feromona presente en la matriz sólida (25%). Por lo tanto, se decidió reducir el contenido total de principio activo introducido hasta un 10%. Para poder confirmar la elevada capacidad de adsorber moléculas no polares en el espacio generado entre las láminas, se cargó también con un 10% de feromona el material 3D convencional DUT-8(Ni), para así estudiar la influencia del diferente modo de estructuración de materiales metal-orgánicos de similar composición sobre su capacidad de adsorción y liberación de principios activos. Al igual que en el caso anterior, se introdujo la feromona en su correspondiente material híbrido mediante impregnación por volumen de poro y dicha matriz se pastilló mediante compresión. Siguiendo el mismo procedimiento, se introdujeron las pastillas en una cámara de aireación controlada a 30°C durante el tiempo necesario para estudiar su comportamiento de emisión.

La Figura 5.39 muestra la evolución en el tiempo de ambos materiales bajos las condiciones mencionadas. En este caso, el material 3D DUT-8(Ni) evidencia un elevado nivel residual (con un asíntota a ~50%) comparado con el material híbrido laminar, debido a la menor cantidad orgánica presente y al mayor volumen de poro libre para el material 3D. Estas características hacen que el MOF 3D libere rápidamente, en un periodo inicial, prácticamente la mitad del contenido de feromona con el que fue cargado, sin emitir nada más a tiempos más largos de aireación, sobre todo, superiores a 10 días. Para el material con una estructuración laminar, se aprecia como después de perder prácticamente la mitad de la feromona adsorbida en la superficie durante la primera semana de aireación, el perfil de liberación pasa a encajar con el deseado ya que presenta, a partir de ese momento, una cinética progresiva ( $y = -0.0545x + 5.1363$ ,  $R^2: 0.99$ ), lo cual haría de este material un buen candidato para la liberación controlada de feromonas. Además, teniendo en cuenta el bajo nivel residual finalmente alcanzado para el material Ni-ITQ-HB (<10%) y su elevada estabilidad en las condiciones impuestas en la cámara de aireación (simulando las condiciones reales de campo), se podría obtener con el empleo de este material híbrido laminar un buen sistema de liberación controlada de principios activos durante largos tiempos de aireación.



**Figura 5.39.** Carga residual de feromona para los materiales 3D DUT-8(Ni) y Ni-ITQ-HB.

Teniendo en cuenta estos resultados, se puede concluir que este tipo de materiales laminares metal-orgánicos son una excelente plataforma, a priori, para la liberación controlada de compuestos volátiles y más específicamente, de feromonas, que serían de gran utilidad para actuar en el control de plagas de una manera más adecuada y sostenible.



## 5.5 Conclusiones

- Se han empleado con éxito los espaciadores orgánicos monodentados descritos en el presente capítulo, coordinándose a diferentes unidades de construcción inorgánicas basadas en Zr, Ni, Cu y lantánidos.
- Se ha conseguido obtener nuevas unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, en función del elemento metálico utilizado durante el proceso de síntesis solvotermal, con una capacidad para ser ensambladas entre sí e interactuar con ligandos monodentados para formar materiales metal-orgánicos con diferentes topologías y propiedades físico-químicas.
- Se ha sintetizado y caracterizado una nueva familia de materiales con estructuración mesoscópica cuando se ha empleado como nodo metálico el zirconio.
- Se han generado materiales bimetálicos al emplear aluminio y zirconio en el mismo proceso de síntesis solvotermal. Se ha variado la cantidad de cada elemento metálico introducido, obteniéndose en todos los casos una estructuración mesoscópica.
- Se han empleado unidades metálicas de níquel, cobre y lantánidos, obteniéndose nuevos materiales metal-orgánicos, presentando todos ellos un nivel de estructuración laminar.
- La caracterización morfológica en cada caso e incluso la presencia de los sub-dominios unidimensionales, han sido analizadas mediante el empleo de diferentes técnicas de microscopía.
- Se ha evaluado la capacidad de adsorber y de liberar de manera controlada compuestos volátiles, particularmente la feromona *Aonidiella aurantii*, usando materiales con diferente estructuración y morfología. En este caso, el material metal-orgánico que presenta una estructuración laminar basada en nodos de níquel, mostró una buena capacidad de liberación siendo progresiva la emisión del principio activo durante más de 60 días de aireación.

## 5.6 Referencias

- [1] M. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, T. Gentle, K. Wang, D. Feng, Z. U. Wang and H.-C. Zhou, *Angewandte Chemie International Edition* **2014**, *53*, 815-818.
- [2] A. J. Howarth, Y. Liu, P. Li, Z. Li, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Nature Reviews Materials* **2016**, *1*, 15018.
- [3] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda and S. Kitagawa, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 4739-4743.
- [4] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke and P. Behrens, *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 6643-6651.
- [5] V. Bon, V. Senkovskyy, I. Senkovska and S. Kaskel, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 8407-8409.
- [6] V. Bon, I. Senkovska, I. A. Baburin and S. Kaskel, *Crystal Growth & Design* **2013**, *13*, 1231-1237.
- [7] J. Ma, A. G. Wong-Foy and A. J. Matzger, *Inorganic Chemistry* **2015**, *54*, 4591-4593.
- [8] F. Vermoortele, B. Bueken, G. Le Bars, B. Van de Voorde, M. Vandichel, K. Houthoofd, A. Vimont, M. Daturi, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, C. Kirschhock and D. E. De Vos, *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 11465-11468.
- [9] R. Wang, Z. Wang, Y. Xu, F. Dai, L. Zhang and D. Sun, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 7086-7088.
- [10] a) L. Li, S. Tang, C. Wang, X. Lv, M. Jiang, H. Wu and X. Zhao, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 2304-2307; b) X.-L. Lv, M. Tong, H. Huang, B. Wang, L. Gan, Q. Yang, C. Zhong and J.-R. Li, *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *223*, 104-108.
- [11] X. Zhu, J. Gu, Y. Wang, B. Li, Y. Li, W. Zhao and J. Shi, *Chemical Communications* **2014**, *50*, 8779-8782.
- [12] Z. Wei, Z.-Y. Gu, R. K. Arvapally, Y.-P. Chen, R. N. McDougald, J. F. Ivy, A. A. Yakovenko, D. Feng, M. A. Omary and H.-C. Zhou, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 8269-8276.
- [13] B. Wang, H. Huang, X.-L. Lv, Y. Xie, M. Li and J.-R. Li, *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 9254-9259.
- [14] X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi and J. Gu, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 223-231.
- [15] a) P. Maniam and N. Stock, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 5085-5097; b) O. M. Yaghi, H. Li and T. L. Groy, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 9096-9101.
- [16] K. Gedrich, I. Senkovska, N. Klein, U. Stoeck, A. Henschel, M. R. Lohe, I. A. Baburin, U. Mueller and S. Kaskel, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 8489-8492.

- [17] P. M. Forster and A. K. Cheetham, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 457-459.
- [18] N. Klein, C. Herzog, M. Sabo, I. Senkovska, J. Getzschmann, S. Paasch, M. R. Lohe, E. Brunner and S. Kaskel, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12*, 11778-11784.
- [19] L. Peng, S. Wu, X. Yang, J. Hu, X. Fu, Q. Huo and J. Guan, *RSC Advances* **2016**, *6*, 72433-72438.
- [20] a) R. Vaidhyanathan, D. Bradshaw, J.-N. Rebilly, J. P. Barrio, J. A. Gould, N. G. Berry and M. J. Rosseinsky, *Angewandte Chemie* **2006**, *118*, 6645-6649; b) D. L. Reger, J. J. Horger, M. D. Smith, G. J. Long and F. Grandjean, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 686-704; c) L. Dong, W. Chu, Q. Zhu and R. Huang, *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 93-99.
- [21] a) H. Wang, D. Zhang, D. Sun, Y. Chen, K. Wang, Z.-H. Ni, L. Tian and J. Jiang, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1096-1102; b) E. López-Maya, C. Montoro, V. Colombo, E. Barea and J. A. R. Navarro, *Advanced Functional Materials* **2014**, *24*, 6130-6135; c) E. D. Metzger, C. K. Brozek, R. J. Comito and M. Dincă, *ACS Central Science* **2016**, *2*, 148-153; d) Y. Jiao, J. Pei, C. Yan, D. Chen, Y. Hu and G. Chen, *Journal of Materials Chemistry A* **2016**, *4*, 13344-13351.
- [22] a) T. Truong, C. K. Nguyen, T. V. Tran, T. T. Nguyen and N. T. S. Phan, *Catalysis Science & Technology* **2014**, *4*, 1276-1285; b) P. Valvekens, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck and D. De Vos, *Journal of Catalysis* **2014**, *317*, 1-10.
- [23] L. Shi, L. Hu, J. Zheng, M. Zhang and J. Xu, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2016**, *37*, 1226-1231.
- [24] C. G. Carson, K. Hardcastle, J. Schwartz, X. Liu, C. Hoffmann, R. A. Gerhardt and R. Tannenbaum, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2009**, *2009*, 2338-2343.
- [25] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen and I. D. Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [26] Z. Fang, J. P. Dürholt, M. Kauer, W. Zhang, C. Lochenie, B. Jee, B. Albada, N. Metzler-Nolte, A. Pöpl, B. Weber, M. Muhler, Y. Wang, R. Schmid and R. A. Fischer, *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 9627-9636.
- [27] a) G. L. Han, K. Zhou, A. N. Lai, Q. G. Zhang, A. M. Zhu and Q. L. Liu, *Journal of Membrane Science* **2014**, *454*, 36-43; b) H. T. N. Le, T. V. Tran, N. T. S. Phan and T. Truong, *Catalysis Science & Technology* **2015**, *5*, 851-859.
- [28] K. Tan, N. Nijem, P. Canepa, Q. Gong, J. Li, T. Thonhauser and Y. J. Chabal, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 3153-3167.
- [29] N. Klein, H. C. Hoffmann, A. Cadiou, J. Getzschmann, M. R. Lohe, S. Paasch, T. Heydenreich, K. Adil, I. Senkovska, E. Brunner and S. Kaskel, *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 10303-10312.
- [30] W. Mori, S. Takamizawa, C. N. Kato, T. Ohmura and T. Sato, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 31-46.

- [31] a) I. Luz, F. X. Llabrés i Xamena and A. Corma, *Journal of Catalysis* **2012**, 285, 285-291; b) J. R. Karra and K. S. Walton, *Langmuir* **2008**, 24, 8620-8626; c) L. Hamon, E. Jolimaître and G. D. Pirngruber, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, 49, 7497-7503; d) X. Zhao, S. Liu, Z. Tang, H. Niu, Y. Cai, W. Meng, F. Wu and J. P. Giesy, *Scientific Reports* **2015**, 5, 11849.
- [32] Y. Li, L.-J. Wang, H.-L. Fan, J. Shangguan, H. Wang and J. Mi, *Energy & Fuels* **2015**, 29, 298-304.
- [33] L. T. L. Nguyen, T. T. Nguyen, K. D. Nguyen and N. T. S. Phan, *Applied Catalysis A: General* **2012**, 425-426, 44-52.
- [34] G. Calleja, R. Sanz, G. Orcajo, D. Briones, P. Leo and F. Martínez, *Catalysis Today* **2014**, 227, 130-137.
- [35] Y. Liu, K. Mo and Y. Cui, *Inorganic Chemistry* **2013**, 52, 10286-10291.
- [36] S. Aime, M. Botta, M. Fasano and E. Terreno, *Chemical Society Reviews* **1998**, 27, 19-29.
- [37] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta and R. J. T. Houk, *Chemical Society Reviews* **2009**, 38, 1330-1352.
- [38] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, 121, 1651-1657.
- [39] C. Serre and G. Ferey, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, 12, 3053-3057.
- [40] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, N. Gardant, F. Pelle and G. Ferey, *Journal of Materials Chemistry* **2004**, 14, 1540-1543.
- [41] Y.-w. Ren, J.-x. Liang, J.-x. Lu, B.-w. Cai, D.-b. Shi, C.-r. Qi, H.-f. Jiang, J. Chen and D. Zheng, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2011**, 2011, 4369-4376.
- [42] a) Y. He, H. Furukawa, C. Wu, M. O'Keeffe and B. Chen, *CrystEngComm* **2013**, 15, 9328-9331; b) S. R. Mathis II, S. T. Golafale, J. Bacsa, A. Steiner, C. W. Ingram, F. P. Doty, E. Auden and K. Hattar, *Dalton Transactions* **2017**, 46, 491-500.
- [43] G. E. Gomez, A. M. Kaczmarek, R. V. Deun, E. V. Brusau, G. E. Narda, D. Vega, M. Iglesias, E. Gutierrez-Puebla and M. Á. Monge, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2016**, 2016, 1577-1588.
- [44] C. Pagis, M. Ferbinteanu, G. Rothenberg and S. Tanase, *ACS Catalysis* **2016**, 6, 6063-6072.
- [45] a) J. Muñoz-Pallares, A. Corma, J. Primo and E. Primo-Yufera, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, 49, 4801-4807; b) K. Vellingiri, J. E. Szulejko, P. Kumar, E. E. Kwon, K.-H. Kim, A. Deep, D. W. Boukhvalov and R. J. C. Brown, *Scientific Reports* **2016**, 6, 27813.
- [46] a) L. Poul, N. Jouini and F. Fiévet, *Chemistry of Materials* **2000**, 12, 3123-3132; b) F. Geng, Y. Matsushita, R. Ma, H. Xin, M. Tanaka, F. Izumi, N. Iyi and T. Sasaki, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130, 16344-16350.
- [47] M. Kruk and M. Jaroniec, *Chemistry of Materials* **2001**, 13, 3169-3183.

- [48] P. Witzgall, P. Kirsch and A. Cork, *Journal of Chemical Ecology* **2010**, 36, 80-100.
- [49] a) S. Vacas, C. Alfaro, V. Navarro-Llopis, M. Zarzo and J. Primo, *Journal of Economic Entomology* **2009**, 102, 1094-1100; b) S. Vacas, C. Alfaro, M. Zarzo, V. Navarro-Llopis and J. Primo, *Entomologia Experimentalis et Applicata* **2011**, 139, 250-257; c) S. Vacas, M. Miñarro, M. D. Bosch, J. Primo and V. Navarro-Llopis, *Environmental Entomology* **2013**, 42, 1383-1389.
- [50] A. Hefetz and O. Tauber, *Journal of Applied Entomology* **1990**, 109, 502-506.
- [51] G. D. Prestwich, *The Quarterly Review of Biology* **1990**, 65, 524-525.
- [52] W. L. Roelofs, M. J. Gieselmann, A. M. CardÉ, H. Tashiro, D. S. Moreno, C. A. Henrick and R. J. Anderson, *Nature* **1977**, 267, 698.



# *Capítulo 6*

## *Conclusiones*

---





A continuación se presentan las conclusiones generales derivadas de los resultados obtenidos durante la presente Tesis Doctoral:

- Se han generado diferentes familias de materiales metal-orgánicos basados en la formación de sub-unidades unidimensionales constituidas por unidades orgánicas e inorgánicas.
- En general, se han obtenido diferentes niveles de estructuración al ensamblarse las diferentes sub-unidades unidimensionales, en función de las condiciones de síntesis, espaciador orgánico empleado y unidades inorgánicas introducidas.
- Concretamente se han producido tres diferentes niveles de estructuración (3D, laminar y mesoscópico) al modificar las condiciones de síntesis solvotermal, empleando en todos ellos nodos metálicos de aluminio y espaciadores orgánicos monodentados con una cadena alifática en posición *para*.
- Se ha estudiado el comportamiento catalítico de estas tres familias generadas, evaluándose la capacidad que exhiben como catalizadores ácidos Lewis, alcanzando los mejores resultados para el material que presenta un nivel de estructuración 3D más compacto.
- Se han preparado diferentes materiales metal-orgánicos basados en el empleo de espaciadores orgánicos monodentados con grupos funcionales en posición *para*, con carácter atrayente o dador de electrones. De esta forma, se ha estudiado la influencia de dichos grupos funcionales en el nivel de estructuración finalmente alcanzando (2D o 3D).
- Se ha estudiado el efecto de la estructuración alcanzada y la influencia de los sustituyentes en la cianosililación de benzaldehído (reacción de formación de enlaces C-C), obteniéndose los mejores resultados para el material 3D que presenta grupos atrayentes de electrones (-NO<sub>2</sub>) en la red híbrida.
- Se ha generado un material con dos nodos metálicos diferentes (hierro y aluminio) a través de la incorporación en la misma etapa de síntesis de un precursor de cada elemento metálico, evaluándose la capacidad catalítica de estos materiales híbridos en la reacción de oxidación del tiofenol y el efecto positivo asociado a la presencia de los dos metales en la reacción de

cianosililación anteriormente mencionada, obteniéndose velocidades iniciales superiores.

- Se ha preparado un material laminar cuyo espaciador orgánico presenta en su composición grupos tiol en posición *para*, transformándose éstos en grupos sulfónicos a través de un tratamineto de oxidación post-síntesis. Estos materiales presentaron buenos resultados en una serie de reacciones demandantes de acidez.
- Se han incorporado especies de paladio directamente en el proceso de síntesis, empleando grupos tiol como estabilizadores para la formación de nanopartículas de dicho metal. Tras la generación de los grupos sulfónicos, se llevó a cabo una reacción consecutiva o en cascada con un único catalizador bifuncional que presenta los dos centros activos requeridos, estabilizados en su estructura, obteniéndose elevadas conversiones al producto final en procesos reactivos en dos pasos de oxidación-acetalización.
- Se han obtenido nuevos materiales metal-orgánicos basados en unidades unidimensionales orgánicas-inorgánicas, al emplear ligandos orgánicos monodentados que presentan una cadena alifática en posición *para* y diferentes unidades de construcción inorgánicas que contienen clústeres de zirconio, níquel, cobre o lantánidos. De esta forma, se ha conseguido obtener diferentes niveles de estructuración (mesocópico o laminar) en función del nodo metálico incorporado en la red híbrida.
- Se ha estudiado la capacidad de adsorber y liberar de manera controlada compuestos orgánicos volátiles (feromona de la familia *Aonidiella aurantii*) a través del empleo de materiales metal-orgánicos con diferentes niveles de estructuración. En concreto, el material laminar basado en nodos metálicos de níquel presentó los mejores resultados, liberando de manera controlada dicho principio activo durante 60 días.

## *Anexo I:*

### *Técnicas de Caracterización y Reactivos*

---



## **Técnicas de caracterización**

A continuación se describen los instrumentos empleados para llevar a cabo las medidas de caracterización de los diferentes materiales sintetizados en la presente Tesis Doctoral:

### **Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X permite obtener información sobre la estructura cristalina de los materiales debido al efecto de la radiación<sup>[1]</sup> de acuerdo con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \sin \theta$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d$  es la distancia entre los planos cristalinos y  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X sobre la muestra. De esta forma, se incide la muestra con el haz de rayos X y la intensidad de los rayos emergentes es recogida en función del ángulo de barrido ( $2\theta$ ). Por lo tanto, un difractograma está formado por una sucesión de picos, donde cada estructura cristalina posee un difractograma característico.

Las medidas de difracción de rayos X se llevaron a cabo sobre muestras en polvo, empleando un difractómetro *Phillips X'Pert* y una radiación monocromática  $K\alpha$ -Cu ( $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 1.5444 \text{ \AA}$ ) con un voltaje de 45 kV e intensidad de 40 mA. El rango de medida es de  $2.0^\circ$  a  $40^\circ$  ( $2\theta$ ), con un paso de  $0.020^\circ$  ( $2\theta$ ) y un tiempo de medida de 35 segundos por paso. Las medidas se realizaron a 298 K, rotando la muestra a 0.5 revoluciones por segundo.

### **Análisis elemental**

La cantidad orgánica presente en los materiales híbridos sintetizados se midieron a través de análisis elemental, empleando un analizador *Carlo Erba 1106*, utilizando sulfanilamida como estándar. Las muestras son tratadas a elevadas temperaturas en atmósfera de oxígeno, permitiendo la combustión de la carga orgánica presente en los materiales, analizando los elementos de salida a través de un detector de conductividad térmica que origina una señal proporcional a la concentración de los elementos detectados.

## **Análisis químico**

La composición química de los materiales se determinó a través de espectroscopía de emisión de plasma de acoplamiento inductivo (*ICP-OES, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy*). Dicha técnica consiste en la excitación de los átomos que se encuentran en una disolución, cuyo decaimiento a su estado fundamental es característico de cada elemento. La intensidad de la emisión obtenida es proporcional a la concentración de los mismos, obteniendo tanto información cuantitativa como cualitativa a través de la comparación del valor obtenido con una recta de calibrado realizada con unos patrones específicos. Las muestras, previa disgregación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 363 K, se analizaron con un instrumento *VARIAN 715-ES*.

## **Análisis termogravimétrico (ATG) y termodiferencial (ATD)**

El análisis termogravimétrico (ATG) permite conocer las pérdidas de peso que ocurren durante el tratamiento térmico que sufre la muestra, mientras que la naturaleza del proceso (endotérmico o exotérmico) viene estimada por el análisis termodiferencial (ATD). Por todo ello, se pueden determinar las pérdidas de peso del material analizado (agua, DMF, metanol y espaciador orgánico). Dichos ensayos se realizaron en un equipo *Mettler Toledo TGA/SDTA851e*. El procedimiento de análisis consiste, principalmente, en introducir una cierta cantidad de la muestra (5-10 mgr) y someterla a un proceso de calentamiento hasta 800 °C con una velocidad de 10 °C/min y con una corriente de aire de 20 mL/min.

## **Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)**

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica que proporciona información sobre el entorno de los átomos que componen las estructuras moleculares. Se basa en la interacción de los momentos magnéticos nucleares con un campo magnético externo, produciendo un desdoblamiento de los niveles energéticos de un núcleo de espín distinto de cero. Además, las frecuencias de resonancia de un elemento determinado se ven influenciadas por el entorno químico del átomo, analizándose la estructura molecular requerida. En concreto, la variación de la frecuencia de resonancia del núcleo, debido al apantallamiento por los electrones que lo rodean, denominado desplazamiento químico ( $\delta$ ), es característico del entorno químico del núcleo, identificándose el entorno ocupado por los átomos que se encuentran en el interior del material analizado. De esta

manera, se puede obtener la información directa de las frecuencias de resonancia, y gracias al acoplamiento de los grupos se puede llegar a obtener una estructura fina en el espectro obtenido. La extensión y naturaleza del acoplamiento proporciona información adicional sobre la estructura analizada. Por lo tanto, se obtienen los desplazamientos químicos (desplazamientos relativos frente a una sustancia de referencia, como TMS para  $^1\text{H}$  RMN, haciéndose así independiente del campo) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ). De manera general las principales interacciones que se producen son<sup>[2]</sup>:

- **Interacciones dipolares:** causadas por la interacción del núcleo con el campo magnético de los núcleos adyacentes. Pueden ser homonucleares o heteronucleares.
- **Interacciones cuadrupolares:** los núcleos con spin  $I > 1/2$  presentan un momento cuadrupolar eléctrico, estando su carga nuclear distribuida asimétricamente, los cuales interaccionan con gradientes de campo eléctrico presentes en el material analizado.
- **Anisotropía del desplazamiento químico:** son las interacciones producidas entre el núcleo y los electrones próximos, determinando de esta forma la magnitud del desplazamiento químico, la cual es dependiente de la orientación de la especie, generando dicha anisotropía.

Particularmente, en el caso de muestras líquidas, el rápido movimiento de las moléculas hace que las interacciones nucleares se promedien, obteniéndose espectros con líneas muy definidas, empleándose el RMN de líquidos de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en la presente Tesis para estudiar los espaciadores orgánicos puros a través de su previa disolución. Por el contrario, se encontraron espectros con líneas más anchas y con pérdida de resolución, al caracterizar los sólidos híbridos sintetizados ( $^{13}\text{C}$ ), estando asociado el ensanchamiento de las bandas a las interacciones anteriormente descritas. Por ello, el giro de la muestra es de un ángulo de  $54^\circ 44'$ , *ángulo mágico* (MAS, *Magic Angle Spining*), respecto a la dirección del campo magnético externo aplicado (MAS-RMN), permitiendo disminuir la anchura de las líneas al eliminarse los efectos dipolares entre los núcleos y las interacciones cuadrupolares de primer orden, disminuyéndose las anisotropías del desplazamiento químico y las interacciones cuadrupolares de segundo orden<sup>[3]</sup>. Además, se realizó la polarización cruzada (CP, *Cross Polarization*), que consigue minimizar la anchura de las líneas

obtenidas y aumentar la sensibilidad de los espectros generados junto con la técnica MAS. Destacar que también se realizaron medidas de RMN de  $^{27}\text{Al}$  para determinar la existencia y coordinación del aluminio presente en el entramado estructural.

Las medidas de RMN de  $^{13}\text{C}$  y  $^{27}\text{Al}$  en sólido se llevaron a cabo en un espectrómetro *Bruker AV400*, empleando una frecuencia de giro de 5kHz. Las medidas de las muestras líquidas se realizaron con un espectrómetro *Bruker AV300* utilizando diferentes campos, 300 MHz y 75 MHz, para las medidas de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , respectivamente.

### **Espectroscopía infrarroja**

La espectroscopía infrarroja se basa en la medida de la absorción de radiación infrarroja por la muestra. Esta radiación está relacionada con la frecuencia de vibración de los enlaces de los grupos funcionales presentes en las unidades que componen la estructura híbrida. Gracias a este análisis, se puede obtener información estructural, superficial y sobre las propiedades ácido-base de las muestras, dependiendo de la región de frecuencias analizada. A partir de un espectro infrarrojo se observan bandas específicas y vibraciones características de tensión (*stretching*) o flexión (*bending*) dependiendo de cada grupo funcional, siendo característicos en función de la intensidad y rango de frecuencias en las que se observan.

Los espectros de infrarrojo se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un instrumento *Nicolet 710 FTIR*, en el que previamente al análisis se mezclaron 20 mgr de muestra seca con 100 mgr de bromuro potásico (KBr), homogeneizándose y prensándose para formar pastillas de dimensiones reducidas.

### **Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)**

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (*XPS*, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica de caracterización superficial (~6 nm) no destructiva que permite obtener información de las especies químicas presentes en la superficie de un sólido. Está fundamentada en el análisis de las energías cinéticas de los electrones emitidos por la muestra cuando la superficie es bombardeada con una radiación de rayos X. La ecuación que se describe a continuación relaciona la energía cinética ( $E_k$ ) de los elementos desprendidos de un átomo con la energía de ligadura del electrón ( $E_B$ ) y con los fotones de la radiación incidente ( $h\nu$ ):



$$E_k = (h \cdot \nu) - E_B - \phi$$

donde  $\phi$  es la función del trabajo, ya que representa la energía mínima para arrancar un electrón de un sólido, estando relacionado con el equipo espectroscópico empleado y con otras variables de operación, como el nivel de vacío de la cámara donde se realiza el análisis.

En los espectros XPS se detectan las señales a través de un analizador en función de la energía de ligadura del electrón ( $E_B$ ) de los electrones desprendidos, siendo esta variable una función del estado de oxidación del átomo del que provienen dichos electrones.

A través de los espectros de XPS de los materiales bifuncionales Al-ITQ-SH/Pd y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd, se ha estudiado el estado de oxidación del paladio depositado y la presencia de los grupos tiol y sulfónicos incorporados en la estructura. El análisis se realizó en un espectrofotómetro *Physical Electronics 5700* equipado con una fuente dual de radiación de rayos X de Mg-K $_{\alpha}$  ( $h\nu=1235.6$  eV) y de Al-K $_{\alpha}$  ( $h\nu=1483.6$  eV), con un analizador electrónico hemisférico multicanal. Durante la adquisición de datos se mantuvo una presión residual en la cámara de ionización por debajo de  $10^{-9}$  Torr. La energía de ligadura se determinó con una precisión de  $\pm 0.1$  eV, usando como referencia la señal C1s del carbono a 284.8 eV<sup>[4]</sup>. Las muestras se molieron y se prensaron en pastillas, manteniéndose en la pre-cámara de tratamiento a  $10^{-8}$  Torr durante 12 h antes de su análisis.

### **Espectroscopía infrarroja de adsorción de CO**

La espectroscopía de adsorción de CO sobre diferentes materiales se ha llevado a cabo mediante el empleo de dicha molécula para medir la acidez presente en los materiales. Los espectros de infrarrojo de CO adsorbido sobre los diferentes materiales híbridos sintetizados en la presente Tesis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro *NEXUS 8700* equipado con un detector *DTGS*. Se empleó para la medición una celda de cuarzo diseñada para tratar muestras *in situ* en condiciones de vacío o flujo reducido. La adsorción de CO sobre las muestras se realizó incrementando la presión de CO desde 2 mbar a 100 mbar. Antes de la medición, las muestras fueron prensadas en pastillas y evacuadas a 25°C y  $10^{-5}$  mbar durante 1 h.

## Determinación de las propiedades texturales

En el caso de materiales porosos es de especial relevancia conocer tanto el volumen y distribución del tamaño de poro, como el área específica. Para determinar estos parámetros se realizaron medidas de adsorción de argón (87 K) en un equipo volumétrico *Micromeritics ASAP 2420*, empleando alrededor de 200 mgr de muestra, previamente desgasificada (60-100 °C).

La forma más utilizada para determinar el área específica de los materiales porosos es a través del empleo de la ecuación obtenida por Brunauer, Emmet y Teller, conocida como ecuación BET<sup>[5]</sup>. Dicha ecuación se emplea a partir de la medición de isothermas de adsorción/desorción de argón. El cálculo del área específica se basa en el área que ocupa una monocapa de adsorbato. De esta forma, se deduce el área total conociendo el modo de empaquetamiento y el área molecular proyectada por el gas adsorbido. La ecuación BET es una herramienta muy útil para comparar el área de distintos materiales, y se rige por la siguiente expresión:

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1 \cdot P}{V_m \cdot c \cdot P_0}$$

donde,  $V$  es la cantidad de gas adsorbido a la presión  $P$ ,  $V_m$  el volumen de gas que se requiere para cubrir la monocapa,  $P$  la presión de equilibrio,  $P_0$  la presión de saturación del adsorbato y  $c$  una constante relacionada con el valor de adsorción y condensación del adsorbato.

La representación gráfica de los datos de adsorción  $P/V \cdot (P_0 - P)$  frente a  $P/P_0$ , permite conocer el volumen de gas necesario para completar la monocapa ( $V_m$ ), a partir de la pendiente y la ordenada en el origen. Conocido este valor se puede calcular la superficie específica en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a través de la siguiente expresión:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{M}$$

donde  $A_m$  es el área que ocupa una molécula de argón,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $M$  es el volumen que ocupa un mol de gas de adsorbato en condiciones ideales.

Además, se puede obtener el volumen, tamaño y distribución de la porosidad en el rango de microporo, empleándose el modelo analítico y semiempírico descrito por G. Hörvath y K. Kawazoe en 1983<sup>[6]</sup>.

### **Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub>**

Las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> fueron medidas en el rango de baja presión (hasta 100 kPa) en un equipo volumétrico *Micromeritics ASAP 2010*. Para obtener dichas isotermas es necesario dosificar una cantidad conocida del gas en la cámara termostatzada que contiene la muestra desgasificada. El gas se dosifica en la celda que contiene la muestra por expansión del mismo desde un sistema de conducción, que tiene un volumen conocido. Además, se mide el volumen vacío que presenta la celda que contiene la muestra a través de la expansión de helio (asumiendo que no adsorbe a baja presión y a la temperatura del calibrado).

Una vez calibrado el volumen vacío del sistema, se procede a la medición de la isoterma. Para ello, se presuriza el sistema de conducciones con el adsorbato a una presión y temperatura conocida, expandiéndolo posteriormente hacia la muestra y una vez alcanzado el equilibrio, se mide la presión y temperatura del sistema. Debido al gas que se adsorbe en el sólido, la caída de presión es mayor que la que correspondería únicamente debido al proceso de expansión, lo cual permite conocer los moles de gas adsorbido por diferencia con los moles que deberían ocupar en ausencia de adsorbente. Este proceso se repite a cantidades crecientes de gas dosificado con el fin de conocer la cantidad de gas adsorbido en función de la presión del sistema.

Para la medición de las isotermas se han empleado 200 mgr de los materiales híbridos metal-orgánicos sintetizados, previamente desgasificados entre 60-100 °C. La temperatura se monitoriza continuamente y se mantiene constante mediante el empleo de un baño termostático en el que se sumerge el tubo que contiene la muestra.

### **Microscopia electrónica**

Las técnicas de microscopía permiten obtener información sobre la morfología y porosidad de los materiales, así como del tamaño y forma de las nanopartículas metálicas incluidas en los mismos<sup>[7]</sup>.

Una de las técnicas microscópicas empleadas en la presente Tesis es el **Microscopio Electrónico de Transmisión** (*TEM, Transmission Electron Microscopy*). Esta técnica se fundamenta en los fenómenos que se producen cuando un haz de electrones atraviesa una muestra. Dicho haz de electrones al colisionar con la muestra, en función de su grosor y del tipo de átomos que la forman, una parte serán dispersados y otros atravesarán la misma. De esta forma, se obtiene información sobre la morfología y tamaño de cristal, estudiando en profundidad la estructura de los materiales medidos. Las micrografías obtenidas por esta técnica y mostradas en la presente Tesis, se analizaron en un microscopio *Philips CM10* que opera a 100 kV. Las muestras se midieron en estado sólido o bien a través de su suspensión en un disolvente (DCM, etanol o dietiléter) y se trataron en ultrasonidos durante 20 minutos. En ambos casos, el sólido directamente o unas gotas de esta suspensión son depositas sobre una rejilla de cobre, la cual está recubierta por una capa agujereada de carbono.

Además, para la medición tanto de estructuras que requieren mayor magnitud como para el estudio de nanopartículas metálicas de reducido tamaño, se ha empleado un microscopio *JEOL JEM-2100F* que opera a 200 kV, tanto en transmisión como en transmisión-barrido (*STEM, Scanning Transmission Electron Microscopy*). Este microscopio emplea un detector de alto ángulo anular de campo oscuro. La capacidad de caracterización química se completa con el detector de rayos *X-MAX 80* de *Oxford (EDS, Energy Dispersive Detector)*, el cual muestra la distribución espacial de elementos que presenta la muestra analizada.

Otra de las técnicas de microscopía empleadas es la **Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo** (*FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy*), la cual ofrece información procedente de la superficie de la muestra con una gran resolución. Se basa en realizar un barrido con un haz de electrones sobre la superficie de la muestra, mientras que en un monitor se puede visualizar la información a través de los detectores disponibles. Dicha técnica utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales (0.02-5 kV), minimizando el efecto de carga en muestras no conductoras y, por lo tanto, evitando daños en muestras sensibles al haz electrónico, como sería el caso de los materiales híbridos aquí estudiados por su alto contenido orgánico.

El equipo empleando es un *ZEISS ULTRA-55*, el cual cuenta con los siguientes detectores:

- **Detector de electrones secundarios:** ofrece información sobre la topografía superficial de la muestra con una gran profundidad de campo.
- **Detector de electrones secundarios en lente:** situado en el interior de la columna de electrones, trabaja con electrones secundarios de baja energía y ofrece imágenes de mayor resolución. Es muy sensible a las características superficiales de la muestra, por lo que es muy adecuado para la caracterización superficial de los materiales.
- **Detector de electrones retrodispersados:** es sensible a la variación de número atómico de los elementos presentes en la muestra, por lo que se utiliza para observar cambios en la composición química del material.
- **Detector de electrones retrodispersado en lente:** permite diferenciar elementos que se distinguen en solo unos pocos átomos, permitiendo trabajar a muy bajo voltaje, lo cual es ideal para muestras sensibles.
- **Detector de energía dispersiva de rayos X (EDS):** recibe los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. La energía dispersada es característica de cada elemento químico, proporcionando información cualitativa y cuantitativa de puntos, líneas o áreas seleccionadas de la superficie de la muestra.

En este caso las muestras son preparadas únicamente en polvo sobre un film, el cual se coloca en un portamuestra que se introducirá en la cámara del equipo.

Además, se ha empleado también en la presente Tesis la **Microscopía de Fuerza Atómica** (*AFM, Atomic Force Microscopy*), la cual se basa en el empleo de una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible que recorre la superficie de una muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. El movimiento de barrido lo realiza un escáner piezo-eléctrico y la interacción punta/muestra se monitoriza reflejando un láser en la parte trasera de la palanca que se recoge en un detector. Éste está dividido en 4 segmentos y las

diferencias de voltaje entre ellos determinan con precisión los cambios en la inclinación o amplitud de oscilación de la punta. El microscopio empleado en la presente Tesis es un *Bruker Multimode 8* y las muestras fueron analizadas directamente en polvo.

## **Reactivos utilizados**

### **Reactivos sólidos**

- 1,2-fenilendiamina 99.5% (Aldrich)
- 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano > 99% (Aldrich)
- Ácido 1,4-benzenodicarboxílico 98% (Aldrich)
- Ácido 4-aminobenzoico > 99% (Aldrich)
- Ácido 4-bromobenzoico 98% (Aldrich)
- Ácido 4-dodecilbenzoico 98% (Alfa Aesar)
- Ácido 4-etilbenzoico 99% (Aldrich)
- Ácido 4-heptilbenzoico 97% (Aldrich)
- Ácido 4-mercaptopbenzoico 99% (Aldrich)
- Ácido 4-nitrobenzoico 98% (Aldrich)
- Ácido láurico > 98% (Aldrich)
- Cloruro de aluminio hexahidratado 99% (Aldrich)
- Cloruro de bis(benzonitrilo)paladio (II) 95% (Aldrich)
- Cloruro de zirconio 99% (Aldrich)
- Nitrato de aluminio nonahidratado > 98% (Aldrich)
- Nitrato de cobre (II) trihidratado 99% (Aldrich)
- Nitrato de europio (III) hexahidratado > 99% (Alfa Aesar)
- Nitrato de hierro (III) nonahidratado > 99% (Aldrich)
- Nitrato de níquel (II) hexahidratado 99.9% (Aldrich)
- Nitrato de neodimio (III) hexahidratado 99.9% (Aldrich)
- Nitrato de praseodimio (III) hexahidratado 99.9% (Aldrich)
- Vanilina 99% (Aldrich)

### **Reactivos líquidos**

- 1,2-propanodiol 99% (Aldrich)
- Acetona HPLC (Scharlau)
- Acetonitrilo HPLC (Scharlau)
- Ácido hexanoico > 99% (Aldrich)
- Ácido octanóico > 99% (Aldrich)
- Agua desionizada
- Agua MiliQ- obtenida mediante un equipo Millipore

- Alcohol bencílico > 99% (Aldrich)
- Benzaldehído > 99% (Aldrich)
- Butanol 99.9% (Aldrich)
- Cianobenceno > 99% (Aldrich)
- Cianotrimetilsilano 98% (Aldrich)
- Dimetilformamida (Acros Organics)
- Etanol (Scharlau)
- Hexanol 98% (Aldrich)
- Metanol HPLC (Scharlau)
- Óxido de estireno 97% (Aldrich)
- Peróxido de hidrógeno 30% p/p en agua (Aldrich)
- Tiofenol > 99% (Aldrich)

### **Reactivos gaseosos**

- Nitrógeno de baja presión > 99% (Abelló-Linde)
- Oxígeno de baja presión > 99% (Abelló-Linde)



## Referencias

- [1] R. Jenkins and R. Snyder, *Wiley-VCH Verlag GmbH* **2012**, 1-432.
- [2] M. Stöcker in *Review on recent NMR Results*, Vol. 85 Eds.: J. C. Jansen, M. Stöcker, H. G. Karge and J. Weitkamp), Elsevier, **1994**, pp. 429-507.
- [3] a) I. J. Lowe, *Physical Review Letters* **1959**, 2, 285-287; b) E. R. Andrew, A. Bradbury and R. G. Eades, *Nature* **1958**, 182, 1659.
- [4] P. Swift, *Surface and Interface Analysis* **1982**, 4, 47-51.
- [5] a) S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, 60, 309-319; b) S. J. Gregg and K. W. Sing, *Academic Press:London* **1982**.
- [6] G. Horvath and K. Kawazoe, *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1983**, 16, 470-475.
- [7] C. Goberna and M. Faraldos, *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* **2012**, 1-1030.



## *Anexo II:*

### *Índice de Figuras, Tablas y Esquemas*

---



## **Índice de Figuras**

### **Capítulo 1: Introducción**

<b>Figura 1.1.</b> Interacciones presentes en los materiales híbridos y la fuerza relativa de las mismas.....	<b>3</b>
<b>Figura 1.2.</b> Número de publicaciones donde aparece el término "Metal Organic Frameworks" en la base de datos de la Web of Science (WOS).....	<b>5</b>
<b>Figura 1.3.</b> Ilustración gráfica de las unidades estructurales presente en los materiales tipo MOF.....	<b>6</b>
<b>Figura 1.4.</b> (a) SBU del MOF-5 ( $Zn_4O$ ). (b) SBU del MIL-88 ( $Cr_3O$ ).....	<b>6</b>
<b>Figura 1.5.</b> (a) Espaciador orgánico con dos grupos carboxílicos con disposición lineal, (b) y (c) con tres grupos carboxílicos con disposición triangular, (d) y (e) con cuatro grupos carboxílicos con disposición tetraédrica y (f) con cuatro grupos carboxílicos con disposición cuadrada.....	<b>7</b>
<b>Figura 1.6.</b> Estructura del MOF-5 donde el $Zn_4O$ representa la parte inorgánica (tetraedro azul) unidas por el ácido tereftálico como espaciador orgánico (esferas roja: oxígeno y esferas negras: carbono), para dar una estructura 3D cúbica.....	<b>9</b>
<b>Figura 1.7.</b> Representación gráfica de la formación de materiales metal-orgánicos tipo MOF en un sistema electroquímico de deposición en el cátodo.....	<b>11</b>
<b>Figura 1.8.</b> Representación del mecanismo de formación del material híbrido UiO-66 basado en un sistema electroquímico.....	<b>12</b>
<b>Figura 1.9.</b> Molinos de bolas empleados en la síntesis mecánico-química.....	<b>13</b>
<b>Figura 1.10.</b> (a) Representación gráfica de la metodología de síntesis a través de métodos de difusión, donde la zona I contiene la unidad orgánica y la III la unidad inorgánica. En la fase II se forma la interfase donde se produce el crecimiento del MOF. (b) Imagen obtenida por microscopia electrónica de barrido ( <i>SEM, Scanning Electron Microscopy</i> ) de las nanoláminas obtenidas.....	<b>14</b>
<b>Figura 1.11.</b> Representación esquemática de la formación de un MOF que combina micro- y mesoporosidad en la misma red estructural.....	<b>15</b>
<b>Figura 1.12.</b> Evolución de la superficie específica obtenida en MOFs. El área superficial es estimada a través de la medida de adsorción de gases. Los valores en paréntesis representan el volumen de poro ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ ) del material.....	<b>16</b>
<b>Figura 1.13.</b> Clasificación de los compuestos porosos en tres <i>generaciones</i> diferentes.....	<b>18</b>

<b>Figura 1.14.</b> Representación gráfica de los procesos más empleados para introducir funcionalidades en MOFs: (a) modificación post-síntesis del ligando orgánico (PSM) e (b) intercambio post-síntesis (PSE).....	<b>19</b>
<b>Figura 1.15.</b> Representación esquemática: (a) IRMOF-3 y (b) IRMOF-3 después de la reacción del anhídrido acético con grupos amino presentes en los ligandos.....	<b>20</b>
<b>Figura 1.16.</b> Modificación post-síntesis del MOF ZIF-90.....	<b>21</b>
<b>Figura 1.17.</b> Introducción post-síntesis de dodecilamina en el MOF denominado SIM-1.....	<b>21</b>
<b>Figura 1.18.</b> Modificación post-síntesis del MOF N3-MOF-16 para obtener triazoles en la red híbrida.....	<b>22</b>
<b>Figura 1.19.</b> Proceso de intercambio de ligandos para el material SALEM-5.....	<b>23</b>
<b>Figura 1.20.</b> Metodología SALE para intercambiar los grupos tereftalatos por tetrazina en el material híbrido UiO-66.....	<b>23</b>
<b>Figura 1.21.</b> Representación esquemática del material UiO-66 (Zr) y la posterior incorporación de titanio y hafnio.....	<b>24</b>
<b>Figura 1.22.</b> Evolución del número de publicaciones desde el año 2000 hasta 2015 que muestran el empleo de MOFs en diversas aplicaciones: (a) como materiales luminiscentes, (b) en almacenamiento de gases, (c) como materiales con propiedades magnéticas, (d) en la liberación de fármacos y (e) como catalizadores.....	<b>25</b>
<b>Figura 1.23.</b> Centros activos en los MOFs: (i) nodos metálicos (que pueden presentar defectos), (ii) nanopartículas metálicas situadas en las cavidades porosas y (iii) ligando orgánico.....	<b>27</b>
<b>Figura 1.24.</b> Representación de una sección del material UiO-66 (Hf), donde los poliedros representan la unidad inorgánica, los rectángulos el ligando orgánico y los huecos los defectos generados.....	<b>28</b>
<b>Figura 1.25.</b> Esquema de la reacción entre la bencil azida y el fenilacetileno para la obtención de triazoles.....	<b>29</b>
<b>Figura 1.26.</b> Representación gráfica de la introducción de nanopartículas de oro en diferentes MOFs: (a) MIL-53(Cr) y (b) MIL-101(Cr).....	<b>30</b>

### Capítulo 3: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos Estructurados a partir de Nodos Metálicos de Aluminio y Espaciadores Orgánicos Monodentados

**Figura 3.1.** Representación esquemática de cuatro estructuras diferentes de fosfatos de estaño, conteniendo cada una la misma unidad de ensamblaje,  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_4$ , con estructuras 0D, 1D, 2D y 3D. El estaño está representado por las esferas azules, el fósforo por las verdes y el oxígeno por las rojas.....48

**Figura 3.2** Clases de estructuras porosas basadas en su dimensión espacial: (a) canales 1D, (b) láminas 2D y (c) canales 3D.....49

**Figura 3.3.** Representación esquemática de: (a) unidades inorgánicas de construcción, (b) unidades 2D y 1D obtenidas y (c) estructuras finalmente ensambladas. Donde los átomos de carbono están representados en azul, oxígeno en rojo, nitrógeno en verde, magnesio en azul cielo, níquel en amarillo y cobalto en naranja.....50

**Figura 3.4.** Estructuras de los materiales metal-orgánicos: (a) PCN-240, PCN-245 y PCN-248 y (b) PCN-280 y PCN-285.....51

**Figura 3.5.** Representación de las estructuras metal-orgánicas: (a)  $[\text{Zn}(\text{Gly-Asp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y (b)  $[\text{Co}(\text{Gly-Asp})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Las esferas azul fuerte representan los átomos de zinc, violetas cobalto, rojas oxígeno, grises carbono, azules nitrógeno y blancas hidrógeno.....52

**Figura 3.6.** Representación estructural del material metal-orgánico basado en la combinación de unidades inorgánicas de neodimio ( $\text{NdO}_8(\text{H}_2\text{O})$ ), con ácido glutárico y 1,3-diaminopropano como ligandos orgánicos.....53

**Figura 3.7.** Unidades inorgánicas clásicas presentes en los materiales tipo MOF: (a)  $\text{CuO}_5$ , (b)  $\text{ZnO}_4$  y (c)  $\text{CrO}_6$ . Las esferas grises representan al carbono y las rojas al oxígeno; Los poliedros de  $\text{CuO}_5$ ,  $\text{ZnO}_4$  y  $\text{CrO}_6$  se muestran en color azul oscuro, azul claro y verde, respectivamente.....54

**Figura 3.8.** Representación estructural del material metal-orgánico 1D basado en unidades inorgánicas de plata asociadas con el 4,4'-bipiridil como espaciador orgánico.....55

**Figura 3.9.** Representación estructural para los cinco materiales metal-orgánicos obtenidos basados en cobalto como nodo metálico y ácido succínico como espaciador orgánico.....56

**Figura 3.10.** Representación de los diferentes niveles de estructuración para los material metal-orgánicos obtenidos a diferentes pH en presencia de sales de manganeso y ácido fosfonocarboxílico.....57

**Figura 3.11.** Diferentes disolventes empleados en la síntesis de materiales metal-orgánicos a través de procesos solvotermales.....58

**Figura 3.12.** Representación estructural de los tres materiales metal-orgánicos obtenidos al variar el disolvente empleado durante el proceso solvotermal.....58

**Figura 3.13.** Ejemplos de MOFs con diferentes niveles de estructuración de sus sub-unidades: MOF-5, MIL-53, MIL-71 y MIL-73.....59

**Figura 3.14.** I: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices en posición *trans*; II: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices en posición *cis*; III: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los lados en posición *cis* y *trans*; IV: Anillo constituido por ocho poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices y por los lados  $\{\text{Al}_8(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_8\}^{12+}$ ; V: Anillo constituido por doce poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los lados  $\{\text{Al}_{12}(\text{OCH}_3)_{24}\}^{12+}$ ; VI: Unidades de construcción triméricas  $\{\text{Al}_3(\mu_3\text{-O})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})\}^{6+}$ ; VII: Condensación de los iones  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$  para formar columnas de composición  $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{27}(\text{H}_2\text{O})_{18}]^{12+}$ ; VIII: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  unidos por los vértices en posición *cis* y *trans* (no mostrado en la Figura); IX: Clústeres de ocho poliedros de  $\text{AlO}_6$  compuestos por unidades bioctaédricas unidas por los lados; X: Poliedros de  $\text{AlO}_6$  no interconectados.....64

**Figura 3.15.** (a) Sub-unidades de tereftalato e hidróxidos de aluminio y (b) diagrama de la estructura 3D-[M(bdc)(OH)] (M: Cr, Fe o Al), MIL-53. (En el esquema el metal simboliza al Cr).....65

**Figura 3.16.** Esquemas de la estructura 3D del MIL-53 (Al) mostrando los sistemas de canales: a)  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2]\cdot[\text{HO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}]_{0.70}$  o MIL-53*as* (Al), b) forma calcinada, MIL-53 *ht* (Al) o  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2]$ , c) estructura a temperatura ambiente, MIL-53 *lt* (Al) o  $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .....66

**Figura 3.17.** Representación esquemática de la síntesis del MIL-53 (Al) a partir de alúmina,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y bohemita. La representación dentro del círculo es una vista del modo de coordinación establecido.....67

**Figura 3.18.** Representación esquemática del mecanismo de síntesis para controlar el tamaño y la morfología de los nanocristales de  $\text{NH}_2$ -MIL-53 (Al). Los círculos rojos y negros representan los grupos carboxílicos protonados y desprotonados del ligando orgánico.....68

**Figura 3.19.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados en agua: (a) 3D estándar MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-EB y (c) MIL-53(Al)-HB.....77

**Figura 3.20.** Representación estructural del material MIL-53(Al)-HB.....78

**Figura 3.21.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados en DMF: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB.....79

**Figura 3.22.** Representación estructural del material Al-ITQ-HB.....80

**Figura 3.23.** Representación de una estructuración mesoporosa hexagonal.....81

**Figura 3.24.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados en DMF/agua MiliQ: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.....82

**Figura 3.25.** Representación del material L-MOF-HB como nanoláminas individuales orgánicas-inorgánicas.....84



**Figura 3.26.** Patrones de difracción de rayos X a diferentes tiempos de síntesis del material MIL-53(Al)-HB sintetizado por la técnica del microondas: (a) 5 minutos, (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 1 hora, (e) 2 horas. (f) Patrón de difracción de rayos X obtenido por el método convencional.....**86**

**Figura 3.27.** Patrones de difracción de rayos X. (I): (a) Al-ITQ-HB, sistema microondas y (b) Al-ITQ-HB, método convencional; (II): (a) L-MOF-HB, sistema microondas y (b) L-MOF-HB, método convencional.....**87**

**Figura 3.28.** Difractogramas de rayos X del material convencional MIL-53(Al): (a) síntesis convencional y (b) sistemas microondas.....**88**

**Figura 3.29.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-EB y (c) MIL-53(Al)-HB.....**92**

**Figura 3.30.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB.....**92**

**Figura 3.31.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.....**93**

**Figura 3.32.** Difractogramas del material MIL-53(Al)-HB a diferentes temperaturas: (a) sin tratar, (b) 200°C, (c) 300°C y (d) 400°C.....**94**

**Figura 3.33.** Difractogramas del material L-MOF-HB a diferentes temperaturas: (a) sin tratar, (b) 200°C, (c) 250°C, (d) 300°C, (e) 350°C y (f) 400°C.....**94**

**Figura 3.34.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos con diferentes niveles de estructuración. (I) Estructuración isoreticular tipo MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al)-EB y (b) MIL-53(Al)-HB. (II) Estructuración mesoscópica: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB. (III) Estructuración laminar: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB. (-) MeOH. (+) DMF. (\*) Bandas de Resonancia.....**96**

**Figura 3.35.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los diferentes espaciadores orgánicos puros empleados en la síntesis solvotermal: (a) ácido 4-etilbenzoico (EB), (b) ácido 4-heptilbenzoico (HB) y (c) ácido 4-dodecilbenzoico (DB). (\*) Bandas debidas al disolvente orgánico (DMSO).....**97**

**Figura 3.36.** Espectros de RMN BD/MAS de  $^{27}\text{Al}$  de los materiales híbridos obtenidos con diferentes niveles de estructuración. (I) Estructuración isoreticular tipo MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al)-EB y (b) MIL-53(Al)-HB. (II) Estructuración mesoscópica: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB. (III) Estructuración laminar: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.....**98**

**Figura 3.37.** Espectros de RMN 2D: (a)  $^1\text{H}$  y  $^{27}\text{Al}$  y (b)  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (HETCOR) RMN CP-MAS para el material Al-ITQ-HB.....**99**

**Figura 3.38.** Espectros de infrarrojo de los materiales híbridos con diferentes niveles de estructuración. (I) Estructuración isorecticular tipo MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-EB y (c) MIL-53(Al)-HB. (II) Estructuración mesoscópica: (a) Al-ITQ-EB, (b) Al-ITQ-HB y (c) Al-ITQ-DB. (III) Estructuración laminar: (a) L-MOF-EB, (b) L-MOF-HB y (c) L-MOF-DB.....101

**Figura 3.39.** (a) Isotermas de adsorción de argón y (b) Distribución del diámetro de poro estimado por el método de Horvath-Kawazoe de los diferentes materiales con topología MIL-53(Al).....102

**Figura 3.40.** (a) Isotermas de adsorción de argón y (b) Distribución del diámetro de poro estimado por el método de Horvath-Kawazoe de los diferentes materiales híbridos mesoscópicos.....103

**Figura 3.41.** (a) Isotermas de adsorción de argón y (b) Distribución del diámetro de poro estimado por el método de Horvath-Kawazoe de los diferentes materiales híbridos laminares.....105

**Figura 3.42.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos isorecticulares al MOF MIL-53(Al): (a) MIL-53(Al)-EB y (b) y (c) MIL-53(Al)-HB.....106

**Figura 3.43.** Imágenes FESEM para los materiales metal-orgánicos isorecticulares al MOF MIL-53(Al): (a) y (b) MIL-53(Al), (c) MIL-53(Al)-EB y (d) MIL-53(Al)-HB.....107

**Figura 3.44.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos mesoscópicos: (a) Al-ITQ-EB, (b) y (c) Al-ITQ-HB y (d) Al-ITQ-DB.....108

**Figura 3.45.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos laminares: (a) L-MOF-EB, (b) y (c) L-MOF-HB y (d) L-MOF-DB.....109

**Figura 3.46.** Imágenes TEM de las dispersiones de los materiales metal-orgánicos exfoliados: (a) y (b) MIL-53(Al)-EB exfoliado con dietiléter; (c) Al-ITQ-EB y (d) Al-ITQ-HB exfoliados con diclorometano; (e) L-MOF-EB y (f) L-MOF-DB exfoliados con dietiléter.....110

**Figura 3.47.** Espectros de infrarrojo al incrementar la cantidad de CO adsorbido a baja temperatura (100 K): (a) MIL-53(Al), (b) MIL-53(Al)-HB, (c) Al-ITQ-HB y (d) L-MOF-EB.....112

**Figura 3.48.** Resultados de la actividad catalítica para la producción de la 1,5-benzodiazepina con los materiales: MIL-53(Al)-HB (x), Al-ITQ-HB (■) y L-MOF-HB (▲). Blanco de reacción (●).....115

**Figura 3.49.** Difractogramas de rayos X del material híbrido Al-ITQ-HB: (a) fresco y (b) después del primer uso de reacción.....115

**Figura 3.50.** Resultados de la actividad catalítica con el material MIL-53(Al)-HB, observándose la desaparición de la 1,2-fenilendiamina (▲), la aparición y consumo del intermedio de reacción (x) y la producción de la 1,5-benzodiazepina (●). Producción de la 1,5-benzodiazepina después de la separación del catalizador (■).....117

**Figura 3.51.** Rendimientos del intermedio de reacción (imina) y de la producción de la 1,5-benzodiazepina con el material metal-orgánico MIL-53(Al)-HB durante cuatro ciclos consecutivos de reacción. Rendimientos del primer y segundo uso a 10 horas, del tercer uso a 13 horas y del cuarto uso a 20 horas.....118

**Figura 3.52.** Patrones de difracción de rayos X para el catalizador MIL-53(Al)-HB: (a) fresco, (b) después del primer uso, (c) después del segundo uso, (d) después del tercer uso y (e) después del cuarto uso.....118

**Figura 3.53.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para el catalizador MIL-53(Al)-HB: (a) fresco, (b) después del cuarto uso. La figura insertada muestra el espectro ampliado del material reusado.....119

## **Capítulo 4: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos basados en Unidades 1D formados por clústeres Aluminio y Espaciadores Orgánicos Monodentados con diferentes Grupos Funcionales**

**Figura 4.1.** Isotermas de adsorción del material híbrido MIL-53(Al)-X: (a)  $\text{N}_2$  y (b)  $\text{CO}_2$ . Donde X corresponde al sustituyente: -Cl (círculos negros, ●), -Br (cuadrados azules, ■), -  $\text{CH}_3$  (triángulos verdes, ▲), - $\text{NO}_2$  (estrellas rojas, ★), - $(\text{OH})_2$  (pentágonos magenta, ◆), - $\text{NH}_2$  (hexágonos violeta, ●) y MIL-53(Al) (triángulos turquesa, ▲).....130

**Figura 4.2.** Espaciador orgánico empleado con diferentes grupos funcionales en las posiciones señaladas y el correspondiente MOF obtenido a través de las diferentes combinaciones de los mismos.....131

**Figura 4.3.** Reacciones llevadas a cabo por el material MIL-101(Cr)-X (X: -H, - $\text{NO}_2$ , -Cl, - $\text{SO}_3\text{H}$ , - $\text{CH}_3$  y - $\text{NH}_2$ ).....132

**Figura 4.4.** Representación esquemática de la incorporación de moléculas ácidas en las cavidades porosas del MIL-101.....133

**Figura 4.5.** Representación esquemática de la metodología seguida para la obtención del material ácido HPW@MIL-100. POM: Ácido de tungsteno e IL: Líquido iónico.....134

**Figura 4.6.** Representación esquemática de la síntesis del material metal-orgánico UiO66, UiO66-Vac (con vacantes libres) y UiO66-ox (con ácido oxálico incorporado).....135

**Figura 4.7.** Esquema de reacción de la celulosa y representación del material ácido MIL-101- $\text{SO}_3\text{H}$ .....136

**Figura 4.8.** Representación estructural del MIL-121(Al). Octaedros púrpura:  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ ; Círculos negro, rojos y blancos: carbono, oxígeno e hidrógeno, respectivamente.....137

**Figura 4.9.** Esquema de la incorporación covalente de grupos sulfónicos en el IRMOF-3. La estructura cuadrada representa el MOF, los vértices el metal y las aristas el espaciador orgánico.....138

<b>Figura 4.10.</b> Esquema de síntesis del material UiO-66(SH) <sub>2</sub> y su posterior oxidación para obtener el material UiO66-(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> .....	<b>139</b>
<b>Figura 4.11.</b> Representación de la incorporación del grupo ácido en la red metal-orgánica. Octaedros verdes: Unidad inorgánica de aluminio o cromo; Círculos grises, rojos y amarillo: carbono, oxígeno y azufre, respectivamente.....	<b>140</b>
<b>Figura 4.12.</b> Representación esquemática de la introducción de nanopartículas en MOFs y su efecto positivo para llevar a cabo procesos catalíticos.....	<b>141</b>
<b>Figura 4.13.</b> Representación gráfica del material híbrido MOF-5@Pd y esquema de reacción de la hidrogenación de estireno, empleando dicho sólido como catalizador heterogéneo.....	<b>142</b>
<b>Figura 4.14.</b> Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos sintetizados: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-Br, (c) Al-ITQ-NO <sub>2</sub> , (d) Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub> , (e) L-MOF-EB y (f) L-MOF-AB.....	<b>154</b>
<b>Figura 4.15.</b> Representación de las láminas presentes en los sólidos L-MOF-AB y L-MOF-EB, basadas en la asociación de octaedros de aluminio en un sistema Kagomé. Los espaciadores fueron omitidos por claridad.....	<b>156</b>
<b>Figura 4.16.</b> Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-Br, (c) Al-ITQ-NO <sub>2</sub> , (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB.....	<b>160</b>
<b>Figura 4.17.</b> Espectros de RMN CP/MAS de <sup>13</sup> C de los materiales híbridos sintetizados con diferentes espaciadores orgánicos en su red metal-orgánica: (a) Al-ITQ-Br, (b) Al-ITQ-NO <sub>2</sub> , (c) Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub> , (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB.....	<b>161</b>
<b>Figura 4.18.</b> Espectros de RMN BD/MAS de <sup>27</sup> Al de los materiales híbridos con diferentes espaciadores orgánicos en su red metal-orgánica: (a) Al-ITQ-Br, (b) Al-ITQ-NO <sub>2</sub> , (c) Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub> , (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB.....	<b>162</b>
<b>Figura 4.19.</b> Espectros de infrarrojo de los materiales híbridos con diferentes espaciadores orgánicos: (a) Al-ITQ-Br, (b) Al-ITQ-NO <sub>2</sub> , (c) Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub> , (d) L-MOF-EB y (e) L-MOF-AB.....	<b>164</b>
<b>Figura 4.20.</b> Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0°C hasta 1 bar de presión para los diferentes materiales híbridos sintetizados.....	<b>165</b>
<b>Figura 4.21.</b> Imágenes obtenidas por FESEM de los materiales con estructuración 3D: (a) y (b) Al-ITQ-Br, (c) y (d) Al-ITQ-NO <sub>2</sub> y (e) y (f) Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub> .....	<b>167</b>
<b>Figura 4.22.</b> Análisis EDS-STEM para los dos elementos metálicos, Al y Fe, incorporados en el material 3D Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub> .....	<b>168</b>
<b>Figura 4.23.</b> Imágenes TEM de los materiales 2D: (a) y (b) L-MOF-EB y (c) y (d) L-MOF-AB.....	<b>169</b>

**Figura 4.24.** Espectros de infrarrojo cuando se incrementa la cantidad adsorbida de CO a baja temperatura (100K): (a) Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, (b) Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, (c) Al-ITQ-Br, (d) L-MOF-AB y (e) L-MOF-EB.....170

**Figura 4.25.** Representación de las cinéticas obtenidas para la producción de cianohidrinas con los diferentes materiales metal-orgánicos, empleando 0.5 mol% Al a 30°C bajo atmósfera de nitrógeno. El blanco de reacción alcanzó un 24% de rendimiento a las 5 horas de reacción.....173

**Figura 4.26.** Representación de la constante de Hammett frente a las velocidades iniciales relativa obtenidas para la cianosililación de benzaldehído con los diferentes catalizadores Al-ITQ-X (X: NO<sub>2</sub>, Br, NH<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).....174

**Figura 4.27.** Curvas cinéticas para la producción de cianohidrinas empleando Al-ITQ-NO<sub>2</sub> (0.5 mol% Al) y ácido 4-nitrobenzoico (0.5 mol%) como catalizadores. Se representa también el test del lixiviado.....176

**Figura 4.28.** Rendimiento durante cuatro usos consecutivos a las 5 horas de reacción en la cianosililación de benzaldehído empleando como catalizador el material híbrido Al-ITQ-NO<sub>2</sub>, a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno.....177

**Figura 4.29.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-NO<sub>2</sub>: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.....178

**Figura 4.30.** Cinéticas de la cianosililación de diferentes aldehídos aromáticos catalizada por el material híbrido Al-ITQ-NO<sub>2</sub> (0.5 mol% Al), a 30°C y bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.....179

**Figura 4.31.** Curvas cinéticas para la producción de difenil disulfuro empleando Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, MIL-53(Al) y MIL-53(Al)-NO<sub>2</sub> como catalizadores heterogéneos con un 10 mol% Fe o Al, 70°C y bajo atmósfera de O<sub>2</sub>. El blanco de reacción alcanzó 3% de conversión a las 10 horas de reacción.....182

**Figura 4.32.** Curvas cinéticas para la oxidación del tiofenol empleando Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub> (10 mol% Fe) y ácido 4-nitrobenzoico (10 mol%) como catalizadores. Se representa la cinética del filtrado en caliente (lixiviado).....183

**Figura 4.33.** Rendimientos para cuatro usos consecutivos en la reacción de oxidación del tiofenol empleando como catalizador el material Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>, a 70°C y bajo atmósfera de oxígeno. El tiempo necesario para el primer y segundo ciclo es de 10 h, para el segundo 13 h y para el cuarto 20 h.....184

**Figura 4.34.** Difractogramas para el catalizador Al/Fe-ITQ-NO<sub>2</sub>: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.....185

**Figura 4.35.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-SH y (c) Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H.....189

<b>Figura 4.36.</b> Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares bifuncionales: (a) Al-ITQ-SH/Pd y (b) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd.....	<b>190</b>
<b>Figura 4.37.</b> Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales: (a) MIL-53(Al), (b) Al-ITQ-SH, (c) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H, (d) Al-ITQ-SH/Pd y (e) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd.....	<b>193</b>
<b>Figura 4.38.</b> Espectros de RMN CP/MAS de <sup>13</sup> C de los materiales híbridos laminares: (a) Al-ITQ-SH, (b) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H, (c) Al-ITQ-SH/Pd y (d) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd.....	<b>194</b>
<b>Figura 4.39.</b> Espectros de RMN BD/MAS de <sup>27</sup> Al de los materiales híbridos laminares: (a) Al-ITQ-SH, (b) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H, (c) Al-ITQ-SH/Pd y (d) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd.....	<b>195</b>
<b>Figura 4.40.</b> Espectros de infrarrojo de los materiales híbridos laminares: (a) Al-ITQ-SH, (b) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H, (c) Al-ITQ-SH/Pd y (d) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd.....	<b>196</b>
<b>Figura 4.41.</b> Espectros de XPS: (I) Pd3d y (II) S2p de los materiales (a) Al-ITQ-SH/Pd y (b) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd.....	<b>197</b>
<b>Figura 4.42.</b> (a) y (b) Isotermas de adsorción de argón y (c) y (d) distribución del diámetro de poro por el método de Hörvath-Kawazoe de los materiales híbridos laminares.....	<b>199</b>
<b>Figura 4.43.</b> Isotermas de adsorción de CO <sub>2</sub> a 0°C hasta 1 bar de presión para los materiales híbridos laminares.....	<b>200</b>
<b>Figura 4.44.</b> Imágenes TEM de los materiales híbridos laminares: (a) y (b) Al-ITQ-SH y (c) y (d) Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H.....	<b>201</b>
<b>Figura 4.45.</b> Imágenes TEM del material híbrido laminar Al-ITQ-SH/Pd.....	<b>202</b>
<b>Figura 4.46.</b> Imágenes: (a) y (b) TEM y (c) y (d) HRTEM del material híbrido laminar Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd. Los círculos rojos en la imagen (c) resaltan una zona donde se aprecia mejor la morfología laminar.....	<b>203</b>
<b>Figura 4.47.</b> (a) Imagen STEM y (b) análisis EDS-STEM para los dos elementos metálicos incorporados en el material laminar Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H/Pd.....	<b>204</b>
<b>Figura 4.48.</b> Representación de las cinéticas obtenidas en la acetalización de benzaldehído, empleando diferentes cantidades de centros activos del material híbrido laminar Al-ITQ-SO <sub>3</sub> H, usando metanol como disolvente a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno.....	<b>205</b>
<b>Figura 4.49.</b> Representación de las cinéticas obtenidas en la acetalización de benzaldehído, empleando diferentes catalizadores y usando metanol como disolvente a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno. Se representa también el rendimiento cuando se lleva a cabo la separación del catalizador del medio de reacción (0.5 h).....	<b>207</b>

**Figura 4.50.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la acetalización de benzaldehído, empleando el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H con un 5 mol% SO<sub>3</sub>H, usando metanol como disolvente, a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno. El tiempo necesario para el primer ciclo es de 7 h, para el segundo y tercero son 10 h y para el cuarto 15 h.....208

**Figura 4.51.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.....208

**Figura 4.52.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la acetalización de benzaldehído empleando el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H con un 5 mol% SO<sub>3</sub>H y oxidando después de cada uso, usando metanol como disolvente, a 30°C y bajo atmósfera de nitrógeno. El tiempo necesario para todos los ciclos es de 7 h.....209

**Figura 4.53.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado y (b) cuarto uso después de oxidarlo entre cada uso.....209

**Figura 4.54.** Representación de las cinéticas obtenidas en la acetalización de 1,2-propanodiol con: (a) benzaldehído y (b) vainilina, empleando el material híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H como catalizador.....211

**Figura 4.55.** Cinética obtenida para la esterificación del ácido hexanoico con metanol a 60°C, empleando un 10 mol% SO<sub>3</sub>H del material Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H como catalizador híbrido. Se representa la separación del sólido a las 3 horas y la cinética obtenida por el lixiviado generado bajo las mismas condiciones.....213

**Figura 4.56.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la esterificación del ácido hexanoico con metanol, empleando un 10 mol% SO<sub>3</sub>H del catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H a 60°C. El tiempo necesario para el primer ciclo es de 20 h, para el segundo 24 h, para el tercero 30 h y para el cuarto 48 h.....214

**Figura 4.57.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.....215

**Figura 4.58.** Rendimientos obtenidos durante cuatro usos consecutivos en la esterificación del ácido hexanoico con metanol a 60°C, empleando un 10 mol% SO<sub>3</sub>H del catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H y oxidando después de cada uso. El tiempo necesario para todos los ciclos es de 20 h.....216

**Figura 4.59.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H: (a) recién sintetizado y (b) cuarto uso después de oxidarlo entre cada uso.....216

**Figura 4.60.** Representación de las cinéticas obtenidas para la producción de diferentes ésteres orgánicos empleando un 10 mol% SO<sub>3</sub>H del material híbrido Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H utilizado como catalizador.....218

**Figura 4.61.** Representación de la cinética obtenida en la apertura del anillo del óxido de estireno empleando 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  del material híbrido laminar Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$  y el análisis del lixiviado previa separación del catalizador (0.75 h), usando metanol como disolvente a  $30^\circ\text{C}$ .....219

**Figura 4.62.** Rendimientos obtenidos durante cinco ciclos consecutivos en la apertura del anillo del óxido de estireno con metanol a  $30^\circ\text{C}$ , empleando un 10 mol%  $\text{SO}_3\text{H}$  del catalizador Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$ . El tiempo necesario para el primer, segundo y tercer ciclo es de 3 h, para el cuarto 18 h y para el quinto 3h.....221

**Figura 4.63.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$ : (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso, (e) cuarto uso y (f) quinto uso previa oxidación.....222

**Figura 4.64.** Representación de las cinéticas obtenidas para la reacción consecutiva de oxidación-acetalización en presencia de diferentes porcentajes del catalizador Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$ /Pd: (a) 1 mol% Pd, (b) 3 mol% Pd y (c) 5 mol% Pd, donde el paso I se lleva a cabo a  $100^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de oxígeno y el paso II a  $45^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno.....224

**Figura 4.65.** Representación de la cinética de la reacción de oxidación en presencia de Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$  como catalizador con un 3 mol% Pd, con cianobenceno como disolvente, a  $100^\circ\text{C}$  y en atmósfera de oxígeno. Se representa también el análisis del lixiviado, separando el catalizador sólido del medio de reacción a las 5 h.....225

**Figura 4.66.** Rendimientos obtenidos durante cuatro ciclos consecutivos en la reacción de oxidación-acetalización, empleando un 3 mol% Pd del catalizador Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$ /Pd. El tiempo necesario para todos los ciclos es de 21h.....227

**Figura 4.67.** Difractogramas para el catalizador Al-ITQ- $\text{SO}_3\text{H}$ /Pd: (a) recién sintetizado, (b) primer uso, (c) segundo uso, (d) tercer uso y (e) cuarto uso.....227

## Capítulo 5: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos Estructurados a partir de Unidades 1D basadas en nodos Estructurales de Zr, Ni, Cu o Lantánidos

**Figura 5.1.** Representación esquemática de una serie Zr-MOFs estructurados a partir de diferentes ligandos orgánicos.....238

**Figura 5.2.** Representación esquemática de la influencia del modulador en la estructura final.....239

**Figura 5.3.** Estructura del material híbrido DUT-51: (a) Clúster  $[\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{OH})_2]^{10+}$ , (b) clúster coordinado con DMF y el ácido benzoico empleado durante el proceso de síntesis, (c) sistema de poros y (d) sistema de clústeres y poros.....240

**Figura 5.4.** Esquema de la preparación de los Zr-MOFs UMCM-309a y UMCM-309c.....241



- Figura 5.5.** Representación estructural: (a) UiO-66 sintetizado con TFA y (b) UiO-66 con defectos, mostrando un ejemplo al actuar como catalizador que contiene centros ácidos de Lewis. Las esferas de color rojo representan oxígeno, las verdes flúor y las grises carbono.....242
- Figura 5.6.** Esquema de eliminación de pesticidas mediante el empleo del UiO-67.....243
- Figura 5.7.** (a) Representación de la unidad estructural *paddle-wheel* y la asociación de la misma para formar un cristal de Ni(BTC) y (b) representación de la estructuración del material basado en níquel y ácido succínico basado en láminas de octaedros de níquel. Los octaedros verdes representan  $\text{NiO}_6$ , las esferas negras los átomos de carbono y las rojas los de oxígeno.....244
- Figura 5.8.** Material metal-orgánico DUT-8(Ni): (a) Unidad estructural *paddle-wheel* presente en el material y (b) Vista de la estructura a lo largo del eje *c*. Las esferas verdes representan níquel, rojas oxígeno, azules nitrógeno y grises carbono.....245
- Figura 5.9.** Vista del material metal-orgánico Cu-(BDC), donde se aprecia el empaquetamiento de sub-dominios laminar.....246
- Figura 5.10.** Material híbrido Cu(BDC)(DABCO): (a) Representación estructural y (b) unidad de construcción *paddle-wheel*. La franja de color verde representa cobre, roja oxígeno, azul nitrógeno y gris carbono.....247
- Figura 5.11.** Representación de la estructura del material MIL-63. Los átomos de carbono están representando en negro y los de oxígeno y las moléculas de agua en gris.....249
- Figura 5.12.** Representación estructural del material basado en nodos metálicos de erbio.....250
- Figura 5.13.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos: (a) UiO-66(Zr), (b) Zr-ITQ-EB, (c) Zr-ITQ-HB y (d) Zr-ITQ-DB.....259
- Figura 5.14.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos: (a) UiO-66(Zr), (b) Zr-ITQ-EB, (c) Zr-ITQ-HB y (d) Zr-ITQ-DB.....261
- Figura 5.15.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos con estructuración mesoscópica basados en unidades inorgánicas de zirconio: (a) Zr-ITQ-EB, (b) Zr-ITQ-HB y (c) Zr-ITQ-DB.....262
- Figura 5.16.** Espectros de infrarrojos de los materiales híbridos con estructuración mesoscópica: (a) Zr-ITQ-EB, (b) Zr-ITQ-HB y (c) Zr-ITQ-DB.....264
- Figura 5.17.** Propiedades texturales para el material Zr-ITQ-HB: (a) isoterma de adsorción de argón y (b) distribución del tamaño de poro medido a través del método H r vath-Kawazoe.....265
- Figura 5.18.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos con estructuración mesoscópica: (a) y (b) Zr-ITQ-EB, (c) y (d) Zr-ITQ-HB y (e) Zr-ITQ-DB.....266

- Figura 5.19.** Imágenes TEM para los materiales metal-orgánicos con estructuración mesoscópica exfoliadaos con DCM: (a) Zr-ITQ-HB y (b) Zr-ITQ-DB.....**267**
- Figura 5.20.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos mesoscópicos bimetalicos: (a) Zr-ITQ-HB (0% Al), (b) Zr/Al-ITQ-HB (50% Al), (c) Zr/Al-ITQ-HB (75% Al), (d) Zr/Al-ITQ-HB (90% Al) y (e) Al-ITQ-HB (100% Al).....**269**
- Figura 5.21.** Patrones de difracción de rayos X de los materiales híbridos laminares: (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-EB, (c) Ni-ITQ-HB y (d) Ni-ITQ-DB. La figura insertada muestra los patrones de difracción de rayos X a bajo ángulo: (c) Ni-ITQ-HB y (d) Ni-ITQ-DB.....**273**
- Figura 5.22.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares basados en cobre: (a) Cu-(BDC), (b) Cu-ITQ-EB, (c) Cu-ITQ-HB y (d) Cu-ITQ-DB. La figura insertada muestra el patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo: (d) Cu-ITQ-DB.....**274**
- Figura 5.23.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares basados en nodos inorgánicos de lantánidos y el espaciador orgánico HB: (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB y (c) Pr-ITQ-HB.....**275**
- Figura 5.24.** Difractogramas de rayos X de los materiales híbridos laminares basados en nodos inorgánicos de lantánidos y el espaciador orgánico DB: (a) Eu-ITQ-DB, (b) Nd-ITQ-DB y (c) Pr-ITQ-DB. La figura insertada muestra el patrón de difracción de rayos X a bajo ángulo.....**275**
- Figura 5.25.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos basados en unidades inorgánicas de níquel: (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-HB y (c) Ni-ITQ-DB.....**281**
- Figura 5.26.** Curvas termogravimétricas (ATG) y sus correspondientes derivadas (ATD) de los materiales híbridos basados en unidades inorgánicas de cobre y de europio: (a) Cu-(BDC), (b) Cu-ITQ-HB, (c) Cu-ITQ-DB y (d) Eu-ITQ-HB.....**282**
- Figura 5.27.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos basados en unidades inorgánicas de níquel: (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-HB y (c) Ni-ITQ-DB. (\*) Bandas de rotación. (+) Bandas debida a las moléculas de DMF residual.....**283**
- Figura 5.28.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos laminares basados en unidades inorgánicas de cobre: (a) Cu-ITQ-EB, (b) Cu-ITQ-HB y (c) Cu-ITQ-DB. (\*) Bandas de rotación. (+) Banda debida a las moléculas de DMF residual.....**284**
- Figura 5.29.** Espectros de RMN CP/MAS de  $^{13}\text{C}$  de los materiales híbridos laminares basados en unidades inorgánicas de lantánidos y el espaciador orgánico HB: (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB y (c) Pr-ITQ-HB. La Figura insertada en la parte superior muestra la señal con menos intensidad asignada al grupo carboxilato.....**284**

<b>Figura 5.30.</b> Espectros de infrarrojo de las muestras híbridas. (I): (a) DUT-8(Ni), (b) Ni-ITQ-HB y (c) Ni-ITQ-DB; (II): (a) Cu-ITQ-EB, (b) Cu-ITQ-HB y (c) Cu-ITQ-DB; (III): (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB y (c) Pr-ITQ-HB.....	<b>286</b>
<b>Figura 5.31.</b> (a) Isotherma de adsorción de argón para el material Ni-ITQ-HB. (b) distribución del tamaño de poro por Hörvath-Kawazoe para el material Ni-ITQ-HB.....	<b>287</b>
<b>Figura 5.32.</b> Imágenes de HRTEM del material híbrido laminar Ni-ITQ-HB donde se observa la presencia de nanoláminas ordenadas.....	<b>288</b>
<b>Figura 5.33.</b> Imágenes de FESEM de los materiales metal-orgánicos basados en unidades inorgánicas de níquel: (a) y (b) DUT(8)-Ni, (c) y (d) Ni-ITQ-HB y (e) y (f) Ni-ITQ-DB.....	<b>289</b>
<b>Figura 5.34.</b> Imagen de AFM del material híbrido laminar Ni-ITQ-DB.....	<b>290</b>
<b>Figura 5.35.</b> Imágenes de FESEM de los materiales metal-orgánicos de cobre con estructuración laminar: (a) Cu-ITQ-EB, (b) Cu-ITQ-HB y (c) Cu-ITQ-DB.....	<b>291</b>
<b>Figura 5.36.</b> Imágenes de FESEM de los materiales metal-orgánicos con estructuración laminar: (a) Eu-ITQ-HB, (b) Nd-ITQ-HB, (c) Pr-ITQ-HB, (d) Eu-ITQ-DB, (e) Nd-ITQ-DB y (f) Pr-ITQ-DB.....	<b>292</b>
<b>Figura 5.37.</b> Imágenes de HRTEM de una solución estable derivada del tratamiento post-síntesis con DCM del material Ni-ITQ-HB.....	<b>293</b>
<b>Figura 5.38.</b> Evolución con el tiempo de la carga residual de feromona para los tres materiales estudiados.....	<b>296</b>
<b>Figura 5.39.</b> Carga residual de feromona para los materiales 3D DUT-8(Ni) y Ni-ITQ-HB.....	<b>298</b>

## **Índice de Tablas**

### **Capítulo 1: Introducción**

<b>Tabla 1.1.</b> Propiedades texturales óptimas en materiales tipo MOF.....	<b>17</b>
--	-----------

### **Capítulo 3: Materiales híbridos metal-orgánicos estructurados a partir de nodos metálicos de aluminio y espaciadores orgánicos monodentados**

<b>Tabla 3.1.</b> Principales Al-MOFs sintetizados directamente, con y sin funcionalización, y las moléculas orgánicas empleadas como ligandos estructurales.....	<b>62</b>
---	-----------

<b>Tabla 3.2.</b> Análisis elemental y químico del material convencional MIL-53(Al) y de los materiales MIL-53(Al)-EB y MIL-53(Al)-HB.....	<b>89</b>
--	-----------

<b>Tabla 3.3.</b> Análisis elemental y químico de los materiales Al-ITQ-EB, Al-ITQ-HB y Al-ITQ-DB.....	<b>90</b>
--	-----------

<b>Tabla 3.4.</b> Análisis elemental y químico de los materiales L-MOF-EB, L-MOF-HB y L-MOF-DB.....	<b>91</b>
---	-----------

<b>Tabla 3.5.</b> Área superficial y volumen de poro estimados a partir de la isoterma de adsorción de argón para los materiales metal-orgánicos tipo MIL-53(Al).....	<b>103</b>
---	------------

<b>Tabla 3.6.</b> Área superficial y volumen de poro estimados a partir de la isoterma de adsorción de argón para los materiales metal-orgánicos mesoscópicos.....	<b>104</b>
--	------------

<b>Tabla 3.7.</b> Área superficial y volumen de poro estimados a partir de la isoterma de adsorción de argón para los materiales metal-orgánicos laminares.....	<b>105</b>
---	------------

<b>Tabla 3.8.</b> Rendimientos, selectividades y velocidades iniciales para la producción de la 1,5 benzodiazepina.....	<b>116</b>
---	------------

### **Capítulo 4: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos basados en Unidades 1D formados por clústeres de Aluminio y Espaciadores Orgánicos Monodentados con diferentes Grupos Funcionales**

<b>Tabla 4.1.</b> Análisis elemental y químico del material convencional MIL-53(Al) y de los materiales Al-ITQ-Br, Al-ITQ-NO <sub>2</sub> , Al/Fe-ITQ-NO <sub>2</sub> , L-MOF-EB y L-MOF-AB.....	<b>159</b>
--	------------

<b>Tabla 4.2.</b> Volumen adsorbido para los materiales metal-orgánicos con diferentes grupos funcionales obtenidos a través de la adsorción de CO <sub>2</sub> .....	<b>166</b>
---	------------

<b>Tabla 4.3.</b> Rendimientos, velocidades iniciales, valores de TON y TOF en la obtención de cianohidrinas.....	<b>175</b>
<b>Tabla 4.4.</b> Rendimientos, velocidades iniciales, valores de TON y TOF para la preparación de cianohidrinas con diferentes aldehídos aromáticos empleando Al-ITQ-NO <sub>2</sub> como catalizador.....	<b>179</b>
<b>Tabla 4.5.</b> Rendimientos, TON y TOF para la preparación de cianohidrinas con diferentes materiales metal-orgánicos como catalizadores.....	<b>180</b>
<b>Tabla 4.6.</b> Rendimientos y valores de TON y TOF para la preparación de cianohidrinas empleando MIL-101(Cr) y Al-ITQ-NO <sub>2</sub> como catalizadores.....	<b>181</b>
<b>Tabla 4.7.</b> Rendimientos obtenidos para la producción de difenil disulfuro.....	<b>184</b>
<b>Tabla 4.8.</b> Análisis elemental y químico del material convencional MIL-53(Al) y de los materiales híbridos laminares.....	<b>192</b>
<b>Tabla 4.9.</b> Volumen de CO <sub>2</sub> adsorbido para los materiales laminares metal-orgánicos.....	<b>200</b>
<b>Tabla 4.10.</b> Rendimientos del hexanoato de metilo.....	<b>214</b>
<b>Tabla 4.11.</b> Rendimientos y valores de TONs y TOFs obtenidos en la apertura del anillo del óxido de estireno.....	<b>220</b>
<b>Tabla 4.12.</b> Rendimientos y valores de TONs obtenidos en la oxidación del alcohol bencílico.....	<b>226</b>

## **Capítulo 5: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos Estructurados a partir de Unidades 1D basadas en nodos Estructurales de Zr, Ni, Cu o Lantánidos**

<b>Tabla 5.1.</b> Análisis elemental y químico de los materiales UiO-66(Zr), Zr-ITQ-EB, Zr-ITQ-HB y Zr-ITQ-DB.....	<b>259</b>
<b>Tabla 5.2.</b> Análisis químico de los materiales Zr/Al-ITQ-HB.....	<b>268</b>
<b>Tabla 5.3.</b> Análisis elemental y químico de los materiales híbridos DUT-8(Ni), Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB.....	<b>278</b>
<b>Tabla 5.4.</b> Análisis elemental y químico de los materiales híbridos Cu-(BDC), Cu-ITQ-EB, Cu-ITQ-HB y Cu-ITQ-DB.....	<b>278</b>
<b>Tabla 5.5.</b> Análisis elemental y químico de los materiales híbridos metal-orgánicos basados en tierras raras como unidades inorgánicas y en HB como unidad orgánica.....	<b>279</b>
<b>Tabla 5.6.</b> Análisis elemental y químico de los materiales híbridos metal-orgánicos basados en tierras raras como unidades inorgánicas y en DB como unidad orgánica.....	<b>279</b>

## **Índice de Esquemas**

### **Capítulo 3: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos Estructurados a partir de nodos metálicos de Aluminio y Espaciadores Orgánicos Monodentados**

**Esquema 3.1.** Unidad unidimensional orgánica-inorgánica basada en octaedros de aluminio y ligandos benzil carboxílicos monodentados. Ejemplo al emplear el espaciador orgánico HB.....76

**Esquema 3.2.** Rutas de síntesis para obtener nuevos materiales metal-orgánicos con diferentes niveles de estructuración.....85

**Esquema 3.3.** Mecanismo para la formación de la 1,5-benzodiazepina.....114

### **Capítulo 4: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos basados en Unidades 1D formados por clústeres de Aluminio y Espaciadores Orgánicos Monodentados con diferentes Grupos Funcionales**

**Esquema 4.1.** Sub-dominios unidimensionales presentes en los materiales metal-orgánicos sintetizados. Se representa, por simplificar, el caso en el que la relación número de ligandos/nodos de aluminio es 1. En azul se representa la cadena de octaedros de aluminio siguiendo una conformación Kagomé, en gris el espaciador orgánico y en rojo los átomos de oxígeno.....152

**Esquema 4.2.** Representación esquemática de las rutas de síntesis empleadas para obtener materiales metal-orgánicos con diferentes morfologías empleando ligandos monodentados con diferentes grupos sustituyentes en posición *para* del anillo aromático.....157

**Esquema 4.3.** Representación de la cianosililación de benzaldehído bajo las condiciones empleadas.....172

**Esquema 4.4.** Representación de la oxidación del tiofenol a difenil disulfuro bajo las condiciones empleadas.....182

**Esquema 4.5.** Representación de la síntesis de los materiales metal-orgánicos: (a) Al-ITQ-SH y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H y (b) Al-ITQ-SH/Pd y Al-ITQ-SO<sub>3</sub>H/Pd. Las esferas oscuras representan las nanopartículas de paladio.....187

**Esquema 4.6.** Representación esquemática de la acetalización de benzaldehído con metanol.....205

**Esquema 4.7.** Representación esquemática de la acetalización del 1,2-propanodiol con: (a) benzaldehído y (b) vanilina.....210

**Esquema 4.8.** Representación esquemática de la esterificación del ácido hexanoico con metanol.212

**Esquema 4.9.** Representación esquemática de la apertura del anillo del óxido de estireno con metanol.....**219**

**Esquema 4.10.** Representación esquemática de la reacción en dos pasos de oxidación-acetalización.....**223**

## **Capítulo 5: Materiales Híbridos Metal-Orgánicos Estructurados a partir de Unidades 1D basadas en nodos Estructurales de Zr, Ni, Cu o Lantánidos**

**Esquema 5.1.** Representación esquemática del material Zr-ITQ-HB.....**258**

**Esquema 5.2.** Representación estructural de la unidad unidimensional orgánica-inorgánica formada con el espaciador orgánico HB y con unidades octaédricas inorgánicas (Ni-ITQ-HB).....**271**

**Esquema 5.3.** Representación esquemática del proceso de síntesis solvotermal y de la organización alcanzada por las unidades orgánicas-inorgánicas para los materiales Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB.....**273**

**Esquema 5.4.** Unidad unidimensional orgánica-inorgánica formada para los materiales Ni-ITQ-HB y Ni-ITQ-DB.....**276**

**Esquema 5.5.** Representación de las unidades de construcción tras el proceso de exfoliación.....**294**

**Esquema 5.6.** Representación estructural de la feromona *Aonidiella aurantii*.....**295**





## *Anexo III:*

### *Abreviaturas y Acrónimos*

---



Abreviatura	Significado
<b>AB</b>	Ácido 4-aminobenzoico
<b>AFM</b>	Microscopía de fuerza atómica
<b>ATD</b>	Análisis térmico diferencial
<b>ATG</b>	Análisis termogravimétrico
<b>BDC</b>	Ácido 1,4-benzenodicarboxílico
<b>B.E.</b>	Energía de ligadura
<b>BET</b>	<i>Brunnauer-Emmet-Teller</i>
<b>BPDC</b>	Ácido 4,4'-bifenildicarboxílico
<b>BrB</b>	Ácido 4-bromobenzoico
<b>BTC</b>	Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
<b>Col.</b>	Colaboradores
<b>CUS</b>	Vacantes libres no saturadas (Defectos)
<b>CVD</b>	Deposición química de vapor
<b>d</b>	Distancia entre planos
<b>DB</b>	Ácido 4-dodecilbenzoico
<b>DCM</b>	Diclorometano
<b>DEF</b>	Dietilformamida
<b>DEE</b>	Dietiléter
<b>DMA</b>	Dimetilacetamida
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>DUT</b>	<i>Dresden University of Technology</i>
<b>EB</b>	Ácido 4-etilbenzoico
<b>EDG</b>	Grupos dadores de electrones
<b>EWG</b>	Grupos atrayentes de electrones
<b>FESEM</b>	Microscopía de barrido de emisión de campo
<b>FID</b>	Detector de ionización de llama
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
<b>HB</b>	Ácido 4-heptilbenzoico
<b>HKUST</b>	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
<b>HRTEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<b>ICP-OES</b>	Espectroscopía de emisión óptica acoplada a plasma de acoplamiento inductivo
<b>IR</b>	Espectroscopía infrarroja
<b>ITQ</b>	Instituto de Tecnología Química
<b>M</b>	Peso molecular
<b>MIL</b>	<i>Materials Institute Lavoisier</i>
<b>MOFs</b>	Metal Organic Frameworks
<b>N<sub>A</sub></b>	Número de Avogadro
<b>NB</b>	Ácido 4-nitrobenzoico
<b>NPs</b>	Nanopartículas

<b>P</b>	Presión
<b>P<sub>0</sub></b>	Presión de saturación del adsorbato
<b>PCN</b>	<i>Porous Coordination Network</i>
<b>r<sub>0</sub></b>	Velocidad inicial de reacción
<b>RMN</b>	Espectroscopía de resonancia magnética nuclear
<b>RX</b>	Difracción de rayos X
<b>S<sub>BET</sub></b>	Superficie BET (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
<b>SBU<sub>s</sub></b>	Unidades secundarias de construcción
<b>SDAs</b>	Agente director de estructura
<b>SH</b>	Ácido 4-mercaptobenzoico
<b>STEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión y barrido
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión
<b>TPDC</b>	Ácido 4,4'-terfenildicarboxílico
<b>u.a.</b>	Unidades arbitrarias
<b>UiO</b>	<i>University of Oslo</i>
<b>ZIFs</b>	<i>Zeolitic imidazolate frameworks</i>

<b>Alfabeto Griego</b>	<b>Significado</b>
<b>λ</b>	Longitud de onda
<b>θ</b>	Ángulo de difracción
<b>δ</b>	Desplazamiento químico
<b>Ø</b>	Función de trabajo

# *Contribución Científica*

---



## Publicaciones

1. Aidé Gaona, José María Moreno, Alexandra Velty, Urbano Díaz y Avelino Corma. **"One-pot synthesis of hierarchical porous layered hybrid materials based on aluminosilicate sheets and organic functional pillars"** *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2, 19360-19375.
2. Pilar García-García, José María Moreno, Urbano Díaz, Marta Bruix y Avelino Corma. **"Organic-Inorganic supramolecular solid catalyst boosts organic reactions in water"** *Nature Communications*, 2016, 7, 10835.
3. Asamanjoy Bhunia, Subarna Dey, José María Moreno, Urbano Díaz, Patricia Concepción, Kristof Van Hecke, Christoph Janiak y Pascal Van der Voort **"A homochiral vanadium-salen based cadmium bpdc MOF with permanent porosity as an asymmetric catalyst in solvent-free cyanosilylation"** *Chemical Communications*, 2016, 52, 1401-1404.
4. José María Moreno, Ismael Navarro, Urbano Díaz, Jaime Primo y Avelino Corma. **"Single-layered hybrid materials based on 1D associated metalorganic nanoribbons for controlled release of pheromones"** *Angewandte Chemie*, 2016, 55, 11026-11030.
5. Elena Caballero-Mancebo, Boiko Cohen, José María Moreno, Avelino Corma, Urbano Díaz y Abderrazzak Douhal. **"Exploring the photodynamics of a new 2D-MOF composite: Nile red@Al-ITQ-HB"** *ACS Omega*, 2018, 3, 1600-1608.
6. José María Moreno, Alexandra Velty, José A. Vidal-Moya, Urbano Díaz y Avelino Corma. **"Growing modulator agents for the synthesis of Al-MOF-type materials based on assembled 1D structural sub-domains"** *Dalton Transactions*, 2018, 47, 5492-5502.
7. Elena Caballero-Mancebo, José María Moreno, Avelino Corma, Urbano Díaz, Boiko Cohen y Abderrazzak Douhal. **"How does the surface of Al-ITQ-HB 2D-MOF condition the intermolecular interactions of an adsorbed organic molecule?"** *ACS Applied Materials&Interfaces*, 2018, 10(23), 20159-20169.
8. Elena Caballero-Mancebo, José María Moreno, Boiko Cohen, Urbano Díaz, Avelino Corma y Abderrazzak Douhal. **"Unraveling competitive electron and energy-transfer events at the interfaces of a 2D MOF and nile red composites: effect of the length and structure of the linker"** *ACS Applied Materials&Interfaces*, 2018, 10, 32885-32894.

9. M. Rutkowska, A. Borcuch, A. Marzec, A. Kowalczyk, B. Samojeden, J. M. Moreno, U. Díaz y L. Chmielarz. **"Influence of iron aggregation on the catalytic performance of desilicated MFI in the DeNO<sub>x</sub> process"** *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.09.015.
10. José María Moreno, Alexandra Velty, Urbano Díaz y Avelino Corma. **"Synthesis of 2D and 3D MOFs with tuneable Lewis acidity from preformed 1D hybrid sub-domains"** *Chemical Science*, enviado octubre 2018.



## **Presentaciones orales en congresos**

**Título:** Metalorganic Lamellar Hybrid materials based on 1D associated Nanoribbons for Controlled Release of Organic Compounds.

**Autores:** José María Moreno, Ismael Navarro, Urbano Díaz, Jaime Primo y Avelino Corma.

**Congreso:** Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Lisboa, 2017).

**Título:** Síntesis de Nuevos Materiales Metal-Orgánicos (Al-MOFs) basados en unidades 1D para la producción de Benzodiazepinas.

**Autores:** José María Moreno, Alexandra Velty, José A. Vidal-Moya, Urbano Díaz, y Avelino Corma.

**Congreso:** III Encuentro de Jóvenes Investigadores de la SECAT (Valencia, 2018).

**Título:** Growing Modulator Agents for the Synthesis of Al-MOF-type materials based on Assembled 1D Structural Sub-Domains

**Autores:** José María Moreno, Alexandra Velty, José A. Vidal-Moya, Urbano Díaz, y Avelino Corma.

**Congreso:** Multi2Hycat-Summer School: Hybrid Materials of Catalytic Processes (Valencia, 2018).

